N° D'ORDRE : 743

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean GAILLARD
INGÉNIEUR E.N.S.C.P.
INGÉNIEUR E.N.S.P.M.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

Première thèse

Etude descriptive et cinétique de la réaction de PRINS entre l'α méthylstyrène et le formol.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 3 mai 1962 devant la commission d'examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE ..... *Président*
J. BENARD ..... } *Examinateurs*
J. E. DUBOIS ..... }

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538119_0021

N° D'ORDRE : 743

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean GAILLARD
INGÉNIEUR E.N.S.C.P.
INGÉNIEUR E.N.S.P.M.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

Première thèse

Etude descriptive et cinétique de la réaction de PRINS entre l'α méthylstyrène et le formol.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 3 mai 1962 devant la commission d'examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE ..... *Président*
J. BENARD ..... } *Examinateurs*
J. E. DUBOIS ..... }

R. HOFF
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

LISTE DES PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

MM.	JULIA G.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
	DE BROGLIE	T	Théories physiques
	PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
	GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T	Chimie organique
	CHAUDRON	T	Chimie appliquée
	WYART	T	Minéralogie et cristallographie
	TEISSIER	T	Zoologie
	MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay)
	AUGER	T	Physique quantique et Relativité
	MONNIER	T	Physiologie générale
	PIVETEAU	T	Paléontologie
	ROCARD	T	Physique (E. N. S.)
	CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.)
	LAFFITTE	T	Chimie générale
	FAVARD	T	Géométrie supérieure
	COULOMB	T	Physique du globe
Mlle	COUSIN	T	Biologie animale (S. P. C.N.)
	CHRETIEN	T	Chimie minérale
	DRACH	T	Zoologie
	KASTLER	T	Physique (E. N. S.)
	EPHRUSSI	T	Génétique
	RIVIERE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.
	GAUTHERET	T	Biologie vég. (P. C. B.)
	LUCAS R.	T	Recherches physiques
	THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
	ARNULF	T	Optique appliquée
	MORAND	T	Physique enseignement
	SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.)
	FORTIER	T	Mécanique exp. des fluides
	DANJON	T	Astronomie
	PETIT	T	Biologie maritime
	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
	GALLIEN	T	Embryologie
	EICHHORN	T	Botanique
	DE CUGNAC	T	Biologie vég. (S.P.C.N.)
Mlle	CAUCHOIS	T	Chimie physique
	THELLIER	T	Physique du globe
	L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay)
	GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
	PONCIN	T	Mécanique générale
	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
	QUELET	T	Chimie organique
	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T	Micropaléontologie
	JUNG	T	Pétrographie
	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
MM.	WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T	Théories physiques
	AMIEL	T	Chimie générale
	HOCART	T	Minéralogie et cristall.
	MATHIEU J. P.	T	Physique (Optique)
	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
	MAY	T	Zoologie (Orsay)
	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
	FELDMANN	T	Biologie vég. marine
	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
	JOST	T	Physiologie comparée
	FORTET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique
	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral
	CHOUARD	T	Physiologie végétale
	MALAVARD	T	Aviation (Tech. aéronaut.)
	BRELOT	T	Calcul diff. et intégral
	NORMANT	T	Synthèse organique générale
	BENARD	T	Chimie minérale
	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.)
	DUGUE	T	Statistiques mathématiques
	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
	ULRICH	T	Physiologie végétale
	MARECHAL	T	Optique théorique et appl.
	KIRRMANN	T	Théories chimiques
	CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle	LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
	SALEM	T	Mathématiques générales
	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T	Anatomie et histolog. comp.
	EHRESMANN	T	Topologie algébrique
	FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.)
	GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique
	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.)
	PISOT	T	Tech. mathém. de la phys.
	ROCH	T	Géologie
	SCHATZMAN	T	Astrophysique
	TERMIER	T	Paléontologie stratig.
	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
	LENNUIER	T	Physique (M. G. P.)
	RIZET	T	Génétique (Orsay)
	ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T	Physique théorique
	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.)
	SOUCHAY	T	Chimie générale
	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale
	BRUSSET	T	Chimie systématique
	LEVY M.	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T	Chimie biologique

Mme	HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)
	PIAUX	T	Chimie (M. P. C.)
	BRUN	T	Mécanique théorique des fluides
	LEDERER	T	Chimie biologique
Mme	DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme	LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.)
	BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.)
	COTTE	T	Physique électricité
	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique
	LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.)
	MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay)
	OLMER	T	Energétique générale
	ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T	Chimie physique
	BROSSEL	T	Physique atomique
	BUSER	T	Physiologie comparée
	CAMUS	T	Physiologie vég. B.M.P.V.
	CASTAING	T	Physique (Orsay)
	CURIEN	T	Minéralogie et cristall.
	MOYSE	T	Physiologie vég. (Orsay)
	NOIROT	T	Evolution des êtres org.
	PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
	POSSOMPES	T	Zoologie
	PULLMANN	T	Chimie théorique
	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité
	TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
	VILLE	T	Econométrie
	WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.)
	DODE	T	Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T	Recherches physiques
	GUINOCHET	T	Biologie végétale S. P. C. N. (Orsay)
	ROLLET	T	Chimie (P. C. B.)
Mlle	JOSIEN	T	Chimie S. P. C. N.
	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
	ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
	CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
	DENY	T	Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
	LUCAS G.	T	Géologie
	ALLARD	T	Chimie physique
	BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay)
	BRICART	T	Météorologie et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie
	FRIEDEL	T	Physique des solides (Ors.)
	JULIA M.	T	Etudes des moléculaires naturelles complexes
	LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay)
	MAGAT	T	Physico-chimie des radio-éléments
Mlle	QUINTIN	T	Electrochimie
	MONOD	T	Chimie du métabolisme
	BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
	DE POSSEL	T	Analyse numérique
	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T	Math. E.N.S. féminines
MM.	CHARLOT	T	Chimie analytique
	HAISSINSKY	T	Radiochimie
	LEMEE	T	Physiologie végétale B.M.P.V. (Orsay)
	GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
	CHATELET M.	T	Chimie (P. C. B.)
	JEAN	T	Physique nucl. (Orsay)
	MATTLER	T	Physique S. P. C. N.
	MICHEL L.	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T	Chimie des radioéléments (Orsay)
Mme	COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique
	ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terrain
	FRANC		Biologie animale (P. C. B.)
	SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
	STOLKOWSKI		Physiologie générale
	ACHER		Chimie biologique (Orsay)
	BAUDOIN		Biologie animale P. C. B.
	BEAUMONT		Biologie animale S.P.C.N.
	BLAMONT	T	Géophysique ionosphère
	BOURREAU		Botanique
	CURIE D.		Physique (M. G. P.)
	DURAND-DELGA		Géologie
	FREON	T	Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T	Physiologie végétale
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités
	CAILLEUX		Géologie (S. P. C. N.)
	MAGNAN	T	Physique (S. P. C. N.)
	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la chimie théorique et à la physique nucléaire
Mlle	FOURCROY		Biologie vég. (S. P. C. N.)
Mme	CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle	VEIL		Physiologie générale
	LWOFF	T	Microbiologie
	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires
	BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
	CABANNES	T	Mécanique générale
	LESIEUR	T	Mathématiques M. P. C. (Orsay)
	MAZET	T	Mécanique génér. (Orsay)
	CAIRE		Géographie physique et géologie dynamique
	COMOLET	T	Mécanique des fluides
	CORABOEUF		Physiologie animale
	DELLOUE		Physique de l'exosphère
	GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
	HOUILLON		Biologie animale P. C. B.
	JULLIEN J.		Chimie P. C. B.
	MALGRANGE	T	Tech. math. de la phys.
	OLIVIER		Antropologie
	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay)
	CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
MM.	KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
	THIRY	T	Mécanique céleste

Secrétaire général

R. POULLAIN

Je remercie M. le Professeur P. LAFFITTE d'avoir bien voulu manifester beaucoup d'intérêt à ce travail et de m'avoir fait profiter de ses remarques.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur J. BENARD dont les conseils m'ont été précieux pour l'élaboration du second sujet ainsi qu'à M. le Professeur J.E. DUBOIS qui a accepté d'être membre du jury.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire du Centre d'Etudes Supérieures de Raffinage et Génie Chimique à l'Institut Français du Pétrole sous la direction de MM. F. COUSSEMANT et M. HELLIN ; je suis heureux de leur exprimer toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche, pour les nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués et pour la part active qu'ils ont prise dans l'élaboration de cette thèse.

J'exprime également mes remerciements :

- Aux ingénieurs du laboratoire, au personnel du service de spectrographie infrarouge et à mes camarades dont les conseils, les critiques constructives et la sympathie m'ont aidé à mener à bien ce travail ;

- A l'Institut Français du Pétrole qui m'a permis de préparer cette thèse tant pour la bourse qu'il m'a accordée que par les moyens dont disposent ses services et que j'ai pu utiliser.

Table des matières

Pages

INTRODUCTION 7

1. - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE PRINS DANS LE CAS DE L'α METHYLSTYRENE 9

1-1. - Résultats obtenus en milieu aqueux 9
1-11. - Faible acidité 9
1-12. - Forte acidité 9

1-2. - Résultats obtenus en milieu acétique 11

2. - APPAREILLAGE ET METHODES DE DOSAGE 12

2-1. - Description de l'appareillage 12
2-11. - Expériences en milieu pseudo-homogène 12
2-12. - Expériences en milieu homogène 12

2-2. - Méthodes de dosage 12
2-21. - Dosage du formol 13
2-22. - Dosage de l'α méthylstyrène 13
a) Par indice de brome 13
b) Par spectrophotométrie dans l'ultra-violet 14
2-23. - Dosage des cycles dioxanniques (méthanolyse) 15
2-24. - Dosage du groupe hydroxyle (indice d'acétyle) 15
2-25. - Dosage de l'hydrogène "mobile" 15

3. - ETUDE DE CHIMIE DESCRIPTIVE 16

3-1. - Produits formés. Sommaire des résultats expérimentaux 16
3-11. - Expériences à taux de conversion modéré 16
3-12. - Expérience à taux de conversion élevé 17

3-2. - Méthodes utilisées dans la détermination de la nature des produits obtenus . . 19
3-21. - Etude spectroscopique 19
a) Dans l'ultraviolet 19
b) Dans l'infrarouge 19
- Etude du groupe phényle monosubstitué 19
- Etude des doubles liaisons 21
- Etude des fonctions éther-oxyde 21
- Etude des fonctions alcools 21

3-22. - Méthodes chimiques 21

3-3. - Nature des produits formés 21
3-31. - Méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1, 3 21

3-32. - Phényl-4 dihydro-5, 6 α pyranne 23
3-33. - Phényl-9 trioxa-1, 3, 6 décahydronaphtalène 23
3-34. - Phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1, 3 23
3-35. - Oxyde de di (phényl-3 butène-3 yle) 24
3-36. - Phényl-3 hydroxy-3 butoxy-1, phényl-3 butène-2 24
3-37. - Résidus lourds 24

3-4. - Partie expérimentale 25
3-41. - Expériences à taux de conversion modéré 25
3-42. - Expérience à taux de conversion élevé 28
3-43. - Synthèse indépendante du phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1, 3 30
a) Préparation du phényl-3 butène-3 ol-1 30
- Fabrication de l'acétate de phényl-3 butène-3 yle 30
- Saponification 31
b) Réaction de PRINS sur le phényl-3 butène-3 ol-1 avec un excès de formol 32
- Etude de la réaction sans solvant 32
- Etude de la réaction en présence d'isopropylbenzène 32
3-44. - Synthèse indépendante du phényl-4 dihydro-5, 6 α pyranne 33
3-45. - Synthèse indépendante du phényl-9 trioxa-1, 3, 6 décahydronaphtalène 34
3-46. - Synthèse indépendante du phényl-2 phényl-4 méthyl-4 pentène-1 34
a) en milieu acide acétique 35
b) en milieu aqueux 35
3-47. - Synthèse indépendante du diméthylphénylcarbinol 35

4. - ETABLISSEMENT DU SCHEMA REACTIONNEL 36

4-1. - Etude de l'influence du taux de conversion sur la répartition des produits formés à acidité constante 36
4-11. - Evolution des concentrations de l'α méthylstyrène et du formol au cours du temps 36
4-12. - Bilans matériels sur les réactifs consommés et les produits formés 38

4-2. - Etude de l'influence du taux de conversion sur la répartition des produits formés à acidité variable 39

4-3. - Schéma réactionnel de l'interaction α méthylstyrène + formol. Applications à l'étude cinétique 41

5. - CINETIQUE EN MILIEU HETEROGENE 43

5-1. - Définitions et notations utilisées dans les études cinétiques 44

5-2. - Etude cinétique de la formation du méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1, 3 46
5-21. - Localisation de la réaction. Influence de l'agitation 46
5-22. - Formes de l'équation de vitesse 50
5-23. - Ordre par rapport à l'α méthylstyrène 55
a) Cinétique initiale 55
b) Cinétique courante 56
5-24. - Influence de la concentration de formol 57
a) Cinétique initiale 58
b) Cinétique courante 59
5-25. - Influence simultanée des concentrations des deux réactifs. Cas des mélanges en proportions stœchiométriques 63
5-26. - Influence de l'acidité de la solution aqueuse 65

5-27. - Influence de la température 68
5-28. - Conclusion de l'étude cinétique de la formation du méthylphényldioxanne 68

5-3. - Comportement cinétique du phényl-3 butène-3 ol-1, du phényl-4 dihydro-5, 6 α pyranne et du phényl-3 butanediol-1, 3 68
5-31. - Cas du phényl-3 butène-3 ol-1 et du phényl-4 dihydro-5, 6 α pyranne . . . 69
5-32. - Cas du phényl-3 butanediol-1, 3 71
a) Etude de l'équilibre 71
b) Etude de la vitesse de réaction 73

6. - ETUDE CINETIQUE EN MILIEU HOMOGENE AQUEUX ET AQUO-ORGANIQUE . . 76

6-1. - Réactions secondaires de l'α méthylstyrène en milieu homogène 76
6-11. - Hydratation de l'α méthylstyrène en milieu aqueux 76
a) Identification du diméthylphénylcarbinol 76
b) Etude de l'équilibre et de la vitesse de réaction 77
6-12. - Dimérisation de l'α méthylstyrène en milieu eau-paradioxanne à 40-60 % en volume 79
6-13. - Discussion des résultats relatifs aux réactions secondaires 80

6-2. - Caractéristiques cinétiques de la réaction de formation du méthylphényldioxanne en milieu homogène 80

6-21. - Influence de la concentration en α méthylstyrène 81
a) En milieu aqueux 81
b) En milieu eau-paradioxanne à 40-60 % en volume 81
6-22. - Influence de la concentration en formol en milieu aqueux 83
6-23. - Influence des acides minéraux forts sur la vitesse de réaction 87
6-24. - Influence de la température 88

7. - DISCUSSION DES RESULTATS 89

7-1. - Comparaison des études en système hétérogène et en système homogène 89

7-2. - Eléments pour l'établissement du mécanisme de la réaction de PRINS 92

8. - CONCLUSION 96

9. - BIBLIOGRAPHIE 99

INTRODUCTION

D'une façon générale, si la réaction de PRINS a fait l'objet de très nombreuses études de chimie descriptive, on ne trouve guère d'études cinétiques détaillées sur ce sujet dans la littérature. En conséquence, si l'on peut considérer que le schéma réactionnel paraît assez bien établi sur la base des études chimiques, il n'a cependant jusqu'à présent jamais été mis à l'épreuve des conclusions d'une étude cinétique.

Dans le domaine de la chimie descriptive, une étude bibliographique très complète des travaux parus sur la réaction de PRINS avant 1952 a été faite par ARUNDALE et MIKESKA (2). Depuis cette mise au point, il faut citer parmi les travaux les plus importants du point de vue fondamental ceux de HANSCHKE (22); de BEETS (7) (8) et surtout ceux de FARBEROV (16). Parallèlement de nombreux brevets (Knapsack, British Hydrocarbon Chemicals et Institut Français du Pétrole) ont été publiés. En effet, la réaction de PRINS offre à l'industrie chimique la possibilité, de faire la synthèse de nombreuses dioléfines à partir de matières premières facilement accessibles, le formol et les monooléfines : en général on obtient dans un premier stade des dioxannes-1,3 que l'on peut, dans une seconde étape, craquer sélectivement en dioléfines conjuguées. Chronologiquement, on peut dire que le développement des recherches sur la réaction de PRINS est très étroitement lié aux deux grands succès techniques enregistrés dans le domaine de la polymérisation de diènes-1,3 d'une part, en 1939-1940, avec le copolymère du butadiène et du styrène (buna S ou GRS ou encore SBR) et, d'autre part, plus récemment, en 1954-1955, avec les polymères orientés de K. ZIEGLER et G. NATTA (1,4 cis polyisoprène en particulier).

C'est dans cette optique que se placent les travaux effectués à l'Institut Français du Pétrole sur la synthèse de l'isoprène à partir de l'isobutène et du formol (25). La mise au point du procédé I.F.P a exigé, tant en cinétique qu'en chimie descriptive, une étude complète de la réaction de toutes les oléfines en C_4 avec le formol en milieu aqueux acide, puisque l'isobutène est utilisé en mélange sous forme de coupe d'hydrocarbures d'origine pétrolière à quatre atomes de carbone. C'est ainsi que les auteurs du procédé ont été amenés à étudier pour ces réactions l'influence des divers paramètres cinétiques (phase réactionnelle, concentrations en réactifs et en catalyseur, température ...). Mais du fait même que les réactions étudiées mettent en jeu des réactifs répartis dans deux phases distinctes, il est difficile de faire varier isolément les paramètres et l'interprétation des données cinétiques ne peut être que partielle.

Afin de pouvoir effectuer avec suffisamment de commodité une étude cinétique en phase homogène, notre choix s'est porté sur l'α méthylstyrène qui, comme toutes les substances possédant une double liaison conjuguée avec le groupement phényle, présente une bande d'absorption intense dans l'ultra-violet, plus précisément dans la région de 2 500 Å, de telle sorte que malgré sa très faible solubilité dans l'eau ($< 10^{-3}$ mole l^{-1}) il est possible de suivre quantitativement l'évolution de sa concentration directement au spectrophotomètre. Avant d'entreprendre une telle étude cinétique il a fallu s'assurer que, dans les conditions opératoires utilisées, le formol et l'α méthylstyrène réagissent entre eux sélectivement selon la

réaction de PRINS. En raison de la faible solubilité de l'oléfine en milieu aqueux, on a été conduit à opérer avec des quantités relativement importantes des deux réactifs, c'est-à-dire avec deux phases liquides intimement dispersées l'une dans l'autre (milieu pseudo-homogène) de façon à pouvoir analyser les produits de la réaction et en faire le bilan. Cette étude de chimie descriptive a permis tout d'abord de compléter les résultats déjà nombreux obtenus par BEETS dans ce domaine. Mais comme il n'est pas possible de cette manière d'aboutir à une description exacte et complète de la nature des différentes réactions et de l'évolution au cours du temps des divers produits intermédiaires décelables, l'étude chimique en milieu pseudo-homogène a été complétée par une étude cinétique. On verra plus bas, par la confrontation des deux études cinétiques, que les résultats sont tout à fait différents selon qu'on opère en phase homogène ou avec deux phases distinctes et que des conclusions générales peuvent en être tirées quant aux précautions qu'il y a lieu de prendre dans l'interprétation des données cinétiques obtenues avec un système réactionnel pseudo-homogène.

Sous l'angle pratique, l'α méthylstyrène est par ailleurs un sous-produit de la fabrication de la synthèse du phénol et de l'acétone à partir de l'hydroperoxyde de l'isopropylbenzène (cumène) et on peut aussi l'obtenir par déshydrogénation de ce dernier qui est actuellement fabriqué en gros tonnage. En plus des applications déjà nombreuses de cet hydrocarbure dans l'industrie chimique, on peut envisager de le transformer selon le schéma indiqué plus haut en phényl-2 butadiène-1,3, c'est-à-dire en monomère éventuellement valorisable grâce aux nouvelles techniques de polymérisation stéréospécifique. En fait, au cours de recherches dont il ne sera pas fait état dans le présent travail, on a mis en évidence que le méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3 intermédiaire dans la chaîne envisagée se transforme presque exclusivement en formol et en α méthylindène par craquage catalytique en phase vapeur ; de même, on constate que le phényl-4 dioxanne-1,3 et le vinyl-4 dioxanne-1,3 obtenus par réaction de PRINS avec le styrène d'une part, et le butadiène d'autre part, se transforment respectivement en indène et cyclopentadiène. Il semble donc, d'une façon générale, que la présence d'un substituant aromatique ou oléfinique en α du carbone 4 du cycle métadioxannique entraîne la formation d'un produit cyclique au cours du craquage.

Après avoir présenté les résultats de la littérature sur la réaction de l'α méthylstyrène avec le formol, nous aborderons donc successivement :

- L'étude de chimie descriptive en milieu pseudo-homogène ;
- L'étude cinétique dans les mêmes conditions ;
- L'étude cinétique en phase aqueuse homogène.

1.- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION DE PRINS DANS LE CAS DE L'α METHYLSTYRENE

Comme pour les autres oléfines, les résultats de la littérature montrent, dans le cas de l'α méthylstyrène (désigné dans la suite de cet exposé par l'abréviation MS), que la nature des produits formés est différente selon qu'on opère en milieu aqueux ou en milieu acétique. Dans le premier cas on obtient essentiellement le dioxanne-1,3 alors que, dans le second, les produits principaux sont des acétates d'alcools non saturés ou de diol-1,3.

Dans ces deux solvants, qui sont en même temps des coréactifs, les sélectivités S_R^P définies comme le rapport molaire du produit P formé au réactif R consommé, compte tenu de la stoechiométrie, varient notablement selon le choix des conditions opératoires : température, concentration en formol et en acide, rapport molaire des réactifs, temps de réaction.

1-1.- RESULTATS OBTENUS EN MILIEU AQUEUX

On classera ces résultats en deux catégories selon qu'ils ont été obtenus à faible ou forte acidité.

1-11.- Faible acidité

BEETS (7) étudie les produits formés à 93 °C en solution aqueuse sulfurique (0,75 mole l^{-1}) de formol (11 mole l^{-1}), après sept heures de réaction, en mettant en œuvre un rapport molaire formol/ α méthylstyrène égal à 3. Il obtient essentiellement :

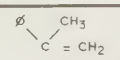
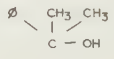
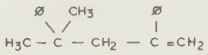
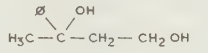
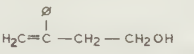
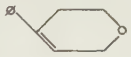
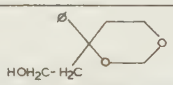
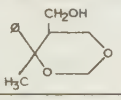
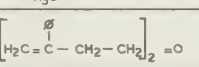
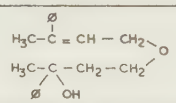
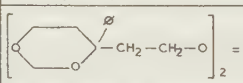
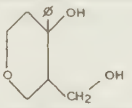
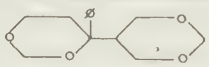
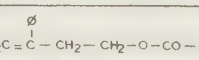
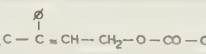
- Le méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3 (MPD) avec une sélectivité de 57 % par rapport à l'oléfine
- Et le phényl-3 butanediol-1,3 (S = 20 %) dont les formules développées sont représentées planche I (Numéros IV et V).

1-12.- Forte acidité

Le même auteur (8) a effectué par ailleurs deux essais de 3 heures à 93 °C, en mettant en œuvre une solution aqueuse sulfurique plus concentrée (3 mole l^{-1} environ) à 10 mole l^{-1} de formol et des rapports molaires égaux respectivement à 6 et 2,5. Il se forme ici des produits plus complexes que ceux déjà cités et qui contiennent des hétérocycles à un ou deux atomes d'oxygène :

- Le phényl-4 dihydro-5,6 α pyranne (VIII) (appelé par la suite phényldihydropyranne) ;
- Un dérivé pyrannodioxannique : le phényl-9 trioxa-1,3,6 décahydronaphtalène (IX) ;
- Un alcool phényldioxannique : le phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (X) (appelé par la suite alcool dioxannique);
- Un dérivé bidioxannique : le phényl-4 (métadioxannyl 5')-4 dioxanne-1,3 (XVI).

PLANCHE I

NUMEROS	FORMULE DEVELOPPEE	NOMENCLATURE	ABREVIATION OU NOM ABREGE
I		α METHYLSTYRENE	MS OU S
II		DIMETHYLPHENYLCARBINOL	MSol OU Sol
III		PHENYL-2 PHENYL-4 METHYL-4 PENTENE-1	DIMERE OU $(MS)_2$ OU S_2
IV		METHYL-4 PHENYL-4 DIOXANNE-1,3	METHYLPHENYLDIOXANNE OU M P D OU D
V		PHENYL-3 BUTANEDIOL-1,3	PHENYLBUTANEDIOL OU G
VI		PHENYL-3 BUTENE-3 OL-1	PHENYLBUTENE-3 OL
VII		PHENYL-3 BUTENE-2 OL-1	PHENYLBUTENE-2 OL
VIII		PHENYL-4 DIHYDRO-5,6 αPYRANNE	PHENYLDIHYDROPYRANNE
IX		PHENYL-9 TRIOXA-1,3,6 DECAHYDRONAPHTALENE	PYRANNODIOXANNE
X		PHENYL-4 HYDROXYETHYL-4 DIOXANNE-1,3	ALCOOL DIOXANNIQUE
XI		METHYL-4 PHENYL-4 HYDROXYMETHYL-5 DIOXANNE-1,3	
XII		OXYDE DE DI(PHENYL-3 BUTENE-3YLE)	ETHER DU PHENYLBUTENE-3 OL
XIII		PHENYL-3 HYDROXY-3 BUTOXY-1, PHENYL-3 BUTENE-2	ETHER-ALCOOL
XIV		FORMAL DU PHENYL-4 HYDROXYETHYL-4 DIOXANNE-1,3	
XV		PHENYL-4 HYDROXY-4 HYDROXYMETHYL-5 TETRAHYDROPYRANNE	
XVI		PHENYL-4 (M-DIOXANNYL-5') 4-DIOXANNE-1,3	BIDIOXANNE
XVII		ACETATE DE PHENYL-3 BUTENE-3 YLE	
XVIII		ACETATE DE PHENYL-3 BUTENE-2YLE	

Signalons par ailleurs que FARBEROV (16) prépare le MPD avec une sélectivité de 85 % en partant d'une solution acide de formol et de MS, mais sans préciser les conditions opératoires.

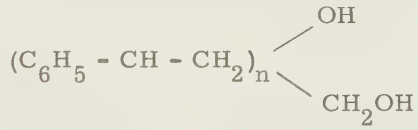
1-2.- RESULTATS OBTENUS EN MILIEU ACETIQUE

BAKER (5) effectue la réaction dans l'acide acétique anhydre avec 13 % en poids d'acide sulfurique (1,5 mole l^{-1} environ) ; il obtient du MPD, du diacétate de phénylbutanediol et une forte proportion de produits lourds non identifiés.

PRICE (32) en reprenant les travaux de BAKER dans des conditions d'acidité moins sévères (0,17 mole l^{-1}) a isolé le MPD, l'acétate de phényl-3 hydroxy-3 butyle et l'acétate de phényl-3 butène-3 yle (XVII). En outre, c'est ce dernier produit qu'il obtient essentiellement en opérant sans catalyseur mais avec de l'anhydride acétique. En présence de 10 % en poids d'acide phosphorique la sélectivité de MPD est de 72 %.

HAWKINS et THOMPSON (24) ont étudié la réaction dans les mêmes conditions que PRICE et obtenu des résultats analogues, mais ils ont, de plus, mis en évidence la formation d'une faible proportion d'acétate de phényl-3 butène-2 yle (XVIII). Cet acétate et son isomère, l'acétate de phényl-3 butène-3 yle (XVII), ont été transformés en phényl-2 butadiène-1,3 par craquage thermique ; les alcools correspondants ont pu être obtenus par saponification et déshydratés en présence d'iode.

HESLINGA (27) a étudié la réaction dans le cas du styrène et du formol en mettant en œuvre un gros excès d'oléfine ; il se forme des télomères de formule générale :



En plus des études effectuées dans l'eau ou dans l'acide acétique anhydre, il faut signaler un travail de SHORTRIDGE (34) qui a condensé dans le paradioxanne le styrène avec du formol mis en œuvre sous forme de trioxanne, en présence d'acide sulfurique. La sélectivité en phényl-4 dioxanne-1,3 est élevée (80 %).

Enfin BRACE (11) indique qu'à haute température le formol et les oléfines donnent naissance à des alcools non saturés par réaction purement thermique ; à partir de MS et de formol on obtient ainsi le phényl-3 butène-3 ol-1 (VI).

2.- APPAREILLAGE ET METHODES DE DOSAGE

Seules seront mentionnées ici les méthodes expérimentales d'application assez générale dans le présent travail. Les méthodes propres à chaque étude, en particulier à la chimie descriptive, seront décrites dans la partie correspondante.

2-1.- DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

2-11.- Expériences en milieu pseudo-homogène

La plupart des expériences ont été réalisées en discontinu dans un réacteur constitué par un ballon de capacité variable selon le cas. Ce ballon est équipé d'un agitateur central à palettes, entraîné par un moteur électrique, qui permet de disperser les phases l'une dans l'autre de telle manière qu'elles soient constamment en équilibre physique de dissolution. Le milieu réactionnel est confiné dans le réacteur par un joint de mercure à l'axe de l'agitateur et par un réfrigérant ascendant. Le réacteur est plongé dans un thermostat à eau maintenu à une température constante à 0,3 °C près. Un dispositif spécial permet de prélever dans le réacteur, sans arrêter l'agitation, un échantillon de volume donné du liquide.

2-12.- Expériences en milieu homogène

Dans ce cas, c'est la cuve de quartz du spectrophotomètre qui sert de réacteur. On opère alors à température ambiante (25 °C).

2-2.- METHODES DE DOSAGE

On peut suivre la réaction dans les deux phases à la fois lorsqu'on opère en système pseudo-homogène : en phase aqueuse par dosage du formol et en phase organique par dosage des doubles liaisons.

Les prises d'essai sont représentatives du système en raison des précautions prises pour ne pas perturber le rapport des phases qui existe dans le réacteur. On effectue les dosages sur des quantités connues de chacune des phases prélevées dans la prise d'essai après décantation. Comme celle-ci est en général très lente, le dosage ne peut être fait qu'un jour après le prélèvement. Ce délai n'entraîne pas d'erreur notable, comme on l'a vérifié au cours d'une expérience en arrêtant l'agitation après une demi-heure de marche et en laissant stagner les réactifs une heure à 87 °C. On a constaté que la composition des phases n'évoluait pas de manière sensible tant que le contact des phases n'était pas assuré par agitation. On peut admettre qu'il en est de même pendant un jour à 20 °C, compte tenu de l'incrément thermique mesuré (22,5 kcal par mole).

2-21.- Dosage du formol

Le formol est dosé dans la plupart des cas par la méthode classique au sulfite avec thymol phtaléine comme indicateur. Toutefois, pour les mélanges contenant l'acide phosphorique, on a utilisé la méthode à l'iode (41).

En raison de la variation de volume de la phase aqueuse due uniquement à la consommation du formol qu'elle contient, les produits organiques formés étant insolubles, on dose ce réactif dans un échantillon de volume contenu (1 cm^3) que l'on pèse en outre à la balance de précision. Le dosage fournit la concentration molaire en formol, le poids de formol contenu dans l'échantillon et, par différence, le poids d'eau et d'acide sulfurique. Les quantités totales d'eau et d'acide sulfurique contenues dans la phase aqueuse ne variant pas en cours de réaction et étant connues dans les conditions initiales, la connaissance de la composition pondérale de l'échantillon permet de calculer le nombre total de moles de formol qu'elle contient.

Si P_F, P_{H_2O} et $P_{H_2SO_4}$ représentent respectivement les poids de formol, d'eau et d'acide sulfurique contenus dans la totalité de la phase aqueuse, et δP_F, δP_{H_2O} et $\delta P_{H_2SO_4}$ les mêmes quantités relatives à un échantillon de $1cm^3$ de cette phase, le nombre total de moles de formol est :

$$N_F = \frac{\delta P_F}{30} \frac{P_{H_2O}}{\delta P_{H_2O}} = \frac{\delta P_F}{30} \frac{P_{H_2SO_4}}{\delta P_{H_2SO_4}} = \frac{\delta P_F}{30} \frac{P_{H_2O} + P_{H_2SO_4}}{\delta P_{H_2O} + \delta P_{H_2SO_4}} \qquad [1]$$

Le dosage proprement dit du formol est très précis, mais, du fait de l'erreur commise sur la mesure du volume de l'échantillon, on peut estimer que la teneur en formol est connue à 5 % près.

2-22.- Dosage de l'α méthylstyrène

a) Par indice de brome

La phase organique étant supposée contenir uniquement du MPD et du MS, son indice de brome permet de calculer par exemple le pourcentage en poids (S) et la fraction molaire (X_S) de ce dernier :

$$(S) = 100 \frac{P_S}{P_S + P_{MPD}} \quad \text{et} \quad X_S = \frac{(S)}{0,337\ (S) + 66,3} \qquad [2]$$

En pratique, on détermine X_S graphiquement, à partir de la courbe $X_S = f\ (S)$ tracée une fois pour toutes d'après la formule [2].

Si $N_{S,o}$ représente le nombre de moles de MS initialement présentes dans le milieu réactionnel, et N_S le nombre de moles présentes au moment du prélèvement de l'échantillon, on a :

$$N_S = N_{S,o} \; X_S$$

en raison de la stoechiométrie de la réaction.

La prise d'essai de 0,2 g environ est dissoute dans 50 cm^3 d'un solvant à base d'acide acétique dont la composition est précisée ci-dessous et on la dose avec une solution de bromure-bromate. Pour déterminer le point final avec précision, c'est-à-dire l'apparition d'un excès de brome, on utilise une méthode d'indication par tout ou rien (3) : par un dispositif spécial on fait passer un courant constant et faible entre deux électrodes de platine plongeant dans le solvant et dont on mesure la polarisation à l'aide d'un potentiomètre ; l'excès de brome provoque une dépolarisation brusque et le retour rapide de l'aiguille du potentiomètre au zéro. Avec le MS, on constate cependant que le retour de l'aiguille coïncide exactement avec l'apparition de la couleur jaune du brome en excès et, pour les mesures courantes, on a utilisé directement le virage colorimétrique.

La composition du solvant est la suivante :

Acide acétique glacial pour analyses	714 cm^3
Tétrachlorure de carbone pour analyses	134 -
Alcool méthylique à 100 %	116 -
Acide sulfurique à 20 % en volume	18 -
Solution méthylique de chlorure mercurique à 100 g l^{-1}	18 -

La solution de bromure-bromate est généralement 0,5 N.

L'appareil de mesure est un potentiomètre Radiometer type 22.

Les mesures faites par la méthode du tout ou rien pour tester celle-ci dans le cas de l'α méthylstyrène, donne un indice de brome de 133 au lieu de 135, valeur théorique. Pour des échantillons de MS redistillé et dont la pureté mesurée par chromatographie en phase gazeuse est de 99 %, on trouve des valeurs comprises entre 131 et 133 : la précision de la méthode est donc excellente. Toutefois, comme la formule [2] n'est qu'approchée si, en plus du MPD, il se forme de petites quantités de produits de condensation plus lourds, on estime que l'erreur relative sur N_S est de l'ordre de 5 %.

On verra par la suite que ceci n'est valable que pour des taux de conversion du MS modérément élevés (inférieurs à 80 %) car au-delà, dans des conditions opératoires sévères, il y a formation de composés oléfiniques tels que le phényldihydropyranne (VIII).

b) Par spectrophotométrie dans l'ultra-violet

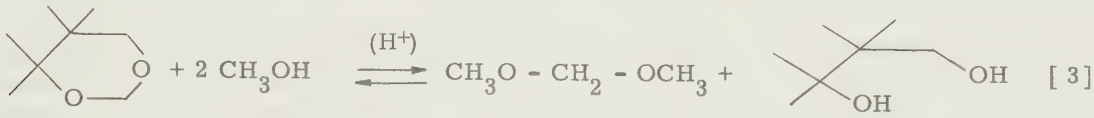
Le spectre U.V. de solutions aqueuses d'α méthylstyrène de concentration inférieure à 10^{-4} mole l^{-1}, obtenues par dilution d'une solution homogène de l'oléfine dans l'alcool, présente un maximum d'absorption pour une longueur d'onde de 2 440 Å. Par application de la loi de BEER qui, comme on l'a vérifié, est bien respectée, on trouve que, pour cette longueur d'onde, le coefficient d'extinction molaire (ε_S) est égal à 7 300 $mole^{-1}$ 1 cm^{-1}.

Cette méthode très précise n'a été utilisée que pour les études en milieu homogène. Elle exigerait, pour pouvoir être appliquée aux mélanges résultant des réactions en système pseudo-homogène, des dilutions très importantes qui constitueraient une source supplémentaire d'erreur.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Unicam SP 500.

2-23.- Dosage des cycles dioxanniques (méthanolyse)

La méthode consiste à faire réagir un grand excès de méthanol sur le produit comportant un ou plusieurs cycles métadioxanniques, en présence d'un acide fort qui joue le rôle de catalyseur. Dans ces conditions, la réaction équilibrée suivante a lieu :



[3]

Le diol formé peut en outre se combiner partiellement au méthanol pour former des groupes éther-oxydes. La mesure porte sur le méthylal qui, avec le méthanol, donne un azéotrope à bas point d'ébullition (Eb_{760} = 41,8 °C) que l'on peut de ce fait, distiller en vue de le recueillir et, simultanément, de rendre complète la réaction précédente. On dose le méthylal dans le distillat par chromatographie en phase gazeuse. Le calcul du formol engagé dans le méthylal, et par conséquent celui des cycles métadioxanniques initialement présents, est immédiat.

Dans la pratique, on met en œuvre le méthanol avec un excès molaire relatif de 5 environ et une quantité d'acide sulfurique suffisante pour que la vitesse de méthanolyse atteigne une valeur raisonnable (durée de 5 à 24 heures pour des concentrations d'acide de l'ordre de 0,3 mole l^{-1}). On arrête l'essai lorsque la température en tête de colonne correspond au point d'ébullition du méthanol, soit 64 °C.

De la manière indiquée, on dose bien entendu tous les cycles métadioxanniques indistinctement et même, le cas échéant, les formals non cycliques.

La méthanolyse se prête par ailleurs à la préparation des diols 1-3 qui dérivent du dioxanne de départ et à l'étude des réactions auxquelles ils donnent naissance. Ceci a été utilisé, comme on le verra plus bas, au cours de l'étude descriptive.

2-24.- Dosage du groupe hydroxyle (indice d'acétyle)

On a utilisé la méthode d'HAUSCHILD (23) qui consiste à traiter le produit étudié (0,005 mole) par de l'anhydride en excès (0,025 mole) à 90 °C, le temps de réaction étant déterminé expérimentalement dans chaque cas particulier pour que les résultats obtenus soient reproductibles. L'anhydride acétique restant est ensuite hydrolysé par 30 cm^3 d'eau à 90 °C pendant 5 minutes et l'acide acétique libéré est dosé par de la soude normale.

2-25.- Dosage de l'hydrogène "mobile"

Il a été effectué suivant la méthode de ZEREWITINOF en utilisant l'iodure de méthyl magnésium dans l'anisole. Le volume de méthane dégagé est proportionnel à la quantité d'hydrogène "mobile" contenu dans l'échantillon.

3.- ETUDE DE CHIMIE DESCRIPTIVE

L'objet de l'étude de chimie descriptive est d'établir la structure et de faire le recensement des divers composés qui sont susceptibles de se former au départ de formol aqueux et d'α méthylstyrène dans les conditions opératoires choisies. Pour clarifier l'exposé, elle sera traitée indépendamment du schéma réactionnel auquel elle est en réalité intimement liée. Outre son utilité propre pour l'établissement de ce dernier, elle permettra de préciser dans quelles conditions opératoires il faut se placer pour que la réaction de formation du méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3 soit prédominante et se prête à une étude cinétique significative tant en milieu homogène que pseudo-homogène. Rappelons qu'à ce sujet les indications de la littérature sont insuffisantes puisque les sélectivités les plus élevées ne dépassent pas 60 % (7).

Par analogie avec ce qui a été observé dans le cas de l'isobutène (12) on peut présumer, et ceci sera confirmé par la suite de l'étude, que pour un rapport molaire formol/oléfine au moins égal au coefficient stoechiométrique et une concentration en formol dans la phase aqueuse suffisamment élevée, c'est essentiellement le taux de conversion des réactifs qui fixe la sélectivité de la transformation. Pour illustrer l'étude de chimie descriptive nous examinerons en détail deux expériences différentes dans lesquelles les conditions opératoires, choisies sur la base des résultats obtenus par BEETS (7), seront telles respectivement qu'on atteigne un taux de conversion supérieur ou inférieur à un point de démarcation qui se situe aux environs de 85 %. A cet effet, toutes choses égales par ailleurs, on a fait varier le temps de réaction d'une expérience à l'autre.

3-1.- PRODUITS FORMES. SOMMAIRE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

3-11.- Expériences à taux de conversion modéré

En faisant réagir à 80 °C pendant un quart d'heure une solution aqueuse à 8 mole l^{-1} de formol et 3,5 mole l^{-1} d'acide sulfurique environ, et une phase organique composée de MS en proportion sensiblement stoechiométrique, le taux de conversion mesuré par rapport à l'oléfine est de 82 %. Le produit principal, séparé par distillation, présente les caractéristiques physiques du méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3 et se forme avec une sélectivité de 81 %.

Au cours d'une seconde expérience effectuée en rechargeant en formol la phase aqueuse de l'essai précédent pour se ramener dans des conditions initiales sensiblement identiques, on a trouvé des résultats très voisins, soit une conversion de 67 % et une sélectivité en MPD de 81 %.

Par fractionnement des produits lourds obtenus au cours de ces deux essais, on a pu isoler, en plus du MPD, deux autres composés déjà signalés par BEETS (8), le phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (alcool dioxannique X) à 90 % de pureté qui se forme avec une sélectivité de 6 % environ et le dérivé pyrannodioxannique (IX). Toutefois, contrairement aux

indications de cet auteur, il n'a pas été possible de mettre en évidence de phényl-3 butanediol -1,3 (V) dans les résidus traités.

En résumé, dans les conditions opératoires indiquées plus haut pour un taux de conversion des réactifs de l'ordre de 80 %, on obtient surtout du MPD (80 % environ) et, secondairement, deux autres produits : l'alcool dioxannique et le pyrannodioxanne. Le phényl-3 butanediol-1,3 le bidioxanne (XVI), le dimère du MS (III) et le diméthylphénylcarbinol (II) n'ont pas pu être isolés dans ces expériences.

3-12.- Expérience à taux de conversion élevé

Dans cet essai effectué dans les mêmes conditions que les expériences précédentes, on a laissé évoluer le système pendant quatre heures. Au bout de ce laps de temps on trouve que la conversion des réactifs est supérieure à 95 % et que la sélectivité en MPD est faible (de l'ordre de 6 %). Par contre, il s'est formé de nombreux autres composés parmi lesquels on a pu isoler ou caractériser et doser semi-quantitativement les substances rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Substances	Abréviations utilisées	Formule brute	Sélectivité/MS	Masse moléculaire	F/MS
Méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3 (IV)	MPD	$C_{11}H_{14}O_2$	6	178	2
Phényl-4 dihydro-5,6 α pyranne (VIII)	Phényldihydropyranne	$C_{11}H_{12}O$	15	160	2
Phényl-9 trioxa-1,3,6 décahydronaphtalène (IX)	Pyrannodioxanne	$C_{13}H_{16}O_3$	5	220	4
Phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (X)	Alcool dioxannique	$C_{12}H_{16}O_3$	10	208	3
Oxyde de di (phényl-3 butène-3 yle) (XII)	Ether du phénylbutène-3 ol	$C_{20}H_{22}O$	15	278	1
Phényl-3 hydroxy-3butoxy-1 phényl-3 butène-2 (XIII)	Ether-alcool	$C_{20}H_{24}O_2$	4	296	1

Si les sélectivités en MPD et en phényldihydropyranne ont les valeurs mentionnées dans le tableau I en bonne approximation, celles des autres substances ne sont données qu'à titre indicatif. Toutefois, on peut noter qu'en première analyse on a pu rendre compte d'environ 55 % du MS transformé, le complément à 100 étant constitué essentiellement de résidus lourds dont la composition est voisine de celle de l'éther du phénylbutène-3 ol et de l'éther-alcool.

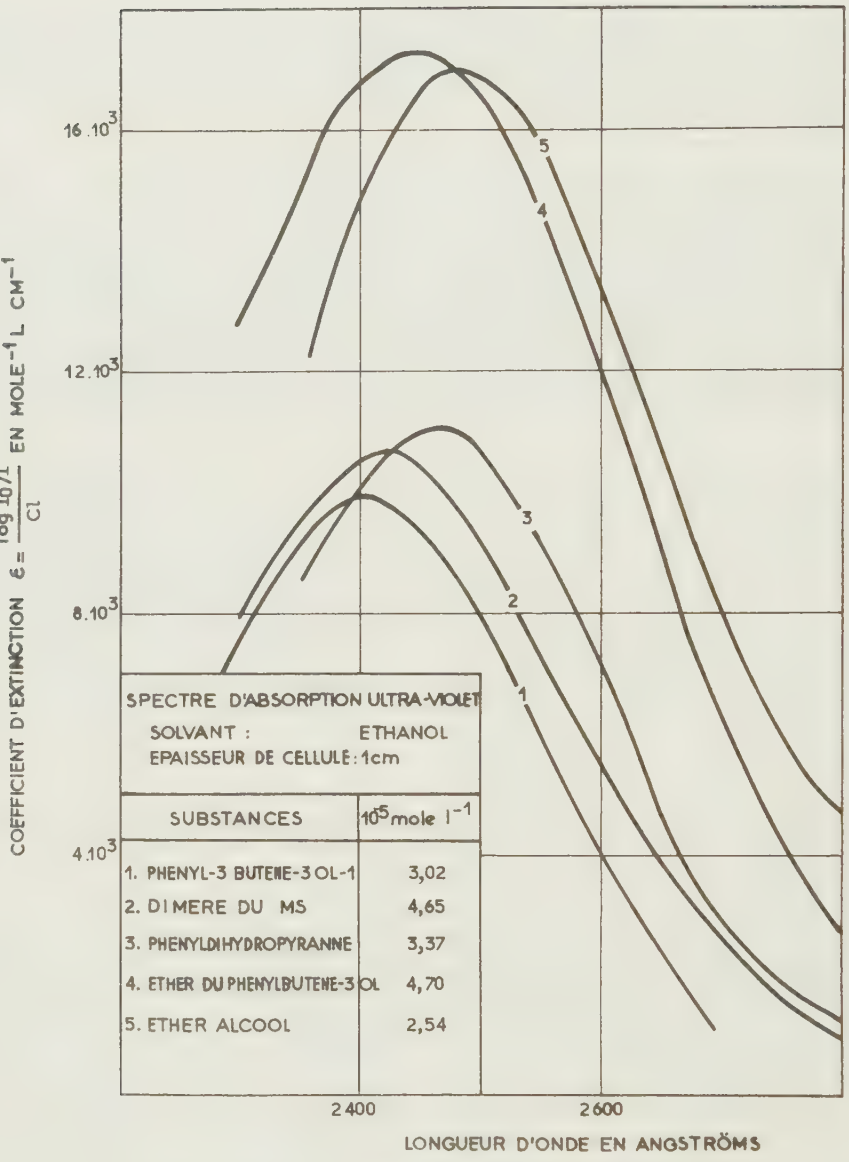

COEFFICIENT D'EXTINCTION $\varepsilon = \frac{\log I_0/I}{Cl}$ EN MOLE^{-1} L CM^{-1}
16.10^3
12.10^3
8.10^3
4.10^3
2400
2600
LONGUEUR D'ONDE EN ANGSTRÖMS
SPECTRE D'ABSORPTION ULTRA-VIOLET
SOLVANT : ETHANOL
EPAISSEUR DE CELLULE : 1cm
SUBSTANCES
10^5 mole l^{-1}
1. PHENYL-3 BUTENE-3 OL-1 3,02
2. DIMERE DU MS 4,65
3. PHENYLDIHYDROPYRANNE 3,37
4. ETHER DU PHENYLBUTENE-3 OL 4,70
5. ETHER ALCOOL 2,54
1
2
3
4
5

Fig.1.

3-2.- METHODES UTILISEES DANS LA DETERMINATION DE LA NATURE DES PRODUITS OBTENUS

En dehors des constantes physiques habituelles, telles que le point d'ébullition, le point de fusion ou l'indice de réfraction, qui ont permis d'établir la nature du produit principal de la réaction, on a utilisé de nombreux éléments spectroscopiques, les arguments de nature chimique restant toutefois les plus décisifs.

3-21.- Etude spectroscopique

a) Dans l'ultra-violet

La présence, dans une molécule, d'une double liaison conjuguée avec un groupe phényle, se traduit dans l'ultra-violet par un maximum d'absorption très intense dans la région de 250 mμ. Ceci est illustré par la figure 1 relative au phényl-3 butène-3 ol-1, au dimère du MS au phényldihydropyranne, à l'éther-alcool. Toutes ces substances ont, en solution dans l'éthanol, des coefficients d'extinction molaire très élevés et supérieurs à 10^4 $mole^{-1}$ $1cm^{-1}$ Il en est de même pour le MS monomère (10 300) et pour la fraction 15 du tableau VII qui est constituée de résidus lourds (22 400 si on admet une masse moléculaire moyenne de 300).

b) Dans l'infra-rouge

Compte tenu des renseignements de la littérature, de nombreux éléments ont été obtenus par l'étude des bandes d'absorption dans l'infra-rouge :

- Du groupement phényle conjugué ou non avec une double liaison;
- Des doubles liaisons portant des substituants en nombre variable;
- De la fonction éther-oxyde de type aliphatique, dioxannique ou pyrannique;
- De la fonction alcoolique primaire, secondaire ou tertiaire pour préciser la nature des produits formés et, réciproquement, pour établir ultérieurement d'autres structures présentant éventuellement les fonctions ou groupements de liaison étudiés.

- Etude du groupe phényle monosubstitué.- Ce groupe est commun à tous les produits qui sont à prendre en considération dans ce travail. Les deux bandes d'absorption observées sont très intenses et se placent à des nombres d'ondes compris entre 690 et 780 cm^{-1}.

La première bande, qui est constante quels que soient les groupes adjacents au noyau phényle (700 ± 10 cm^{-1}), n'apporte pas de renseignements particuliers.

Par contre, comme l'ont montré de RADZITSKY, de WILDE et SMETS (15), la position de la seconde bande est influencée par la présence d'une double liaison en α du cycle. En l'absence d'une telle conjugaison, la seconde bande apparaît toujours à 755 ± 5 cm^{-1} ; mais s'il y a conjugaison avec une double liaison, on observe un déplacement de la bande vers les grands nombres d'ondes si le substituant est du type - RC = CH_2 ou, au contraire, vers les petits nombres d'ondes s'il s'agit du type - HC = CHR.

La règle précédente est vérifiée dans le cas du phényl-3 butène-3 ol-1, de l'éther du phénylbutène-3 ol et du dimère du MS comme, selon les auteurs cités, dans celui du phényl-2 butadiène 1-4, du phényl-2 butène-1 et du MS.

Il semble que pour les substituants du type - RC = CHR', les deux effets signalés se compensent sensiblement et la bande apparaît au même nombre d'ondes que pour le noyau phényle monosubstitué sans conjugaison avec une double liaison.

Tableau II

RECAPITULATIF DES DONNEES SPECTROSCOPIQUES DANS L'INFRA-ROUGE

Appareil : PERKIN ELMER modèle 21

Solvant : Sulfure de carbone sauf indications contraires

Nombres d'ondes en cm^{-1}

Références ou produits	Groupe phényle monosubstitué		Doubles liaisons		liaisons C - O - C	Fonctions hydroxyles		
			$CH_2 = C\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$	$CHR = C\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}$		OH	C - OH primaire ou secondaire	C - OH tertiaire
Données générales (9)	730 à 770	690 à 710	900 ± 5	790 à 840	1070 - 1140	~ 3500	~1050	~ 1150
Méthyléthylphényl-carbinol (42)								1100
Alcool benzilique (17)							1010	
β méthylstyrène trans (15)	734	690						
Phényl-2 butène-1 (15)	777	697						
Phényl-2 butène-2 (15)	760	697						
Méthyl-4 dihydro-5,6 α pyranne (12)				805	1135			
α méthylstyrène (I)	777	703	895					
Méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3 (IV)	760	695			1030-1065-1140			
Phényl-4 dihydro-5,6 α pyranne (VIII)	745	690		825	1135			
Phényl-9 trioxa-1,3,6 décahydronaphtalène (IX)	765	705			1020-1080-1145			
Phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (X)	760	700			1075 - 1140	3450-3650	1020	
Oxyde de di (phényl-3 butène-3 yle (XII)	780-760	703	900	820 faible	1035 - 1070			
Phényl-3 hydroxy-3 butoxy-1, phényl-3 butène-2 * (XIII)	775-760	705		827	1035-1070-1140	3620-3490		1100
Diméthylphénylcarbinol (II)	755	695				3620-3400		1100
Phényl-3 butène-3 ol-1 (VI)	780	703	902			3580-3380	1047	
Phényl-2 phényl-4 méthyl-4 pentène-1 (III)	775-755	695	895					
Hydroxyméthyl-3 phényl-4 hydroxy-4 tétrahydropyranne (XIV)	760	700			1140	3480	1037	
Formal du phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (XV)	760	700			1020-1070-1140			

* Ce produit insoluble dans le sulfure de carbone a été étudié à l'état solide (pastille de BrK) ; sa bande OH a été mise en évidence dans le paradioxanne comme solvant.

On remarque, en outre, que pour le dimère du MS, cette bande est dédoublée, comme on peut l'attendre au vu de sa formule qui comporte deux noyaux phényles placés de manières différentes par rapport à la double liaison (Planche I).

- Etude des doubles liaisons. - Les doubles liaisons rencontrées dans les produits de la réaction sont de deux types. D'après la littérature, les premières ($CH_2 = CRR'$) doivent absorber à 900 ± 5 cm^{-1} et les secondes ($CHR = CR'R''$) dans une région moins précise, entre 790 et 840 cm^{-1}, ce que l'on observe effectivement.

- Etude des fonction éther-oxyde. - D'une manière générale, les absorptions sont ici beaucoup moins spécifiques que ci-dessus. En effet, si on note, pour le noyau pyrannique, une bande intense dans la région du spectre comprise entre 1 100 et 1 140 cm^{-1}, les bandes du noyau dioxannique sont nombreuses et difficiles à localiser. Toutefois, dans le tableau II qui regroupe toutes les données spectroscopiques, on a également indiqué les bandes communes aux différents dioxannes.

On n'a pas pu repérer les bandes caractéristiques de la liaison C - O - C pour l'éther du phénylbutène-3 ol et l'éther-alcool.

- Etude des fonctions alcools. - Ces fonctions se manifestent dans deux régions du spectre : on note d'une part, vers 3 500 cm^{-1}, la bande de la liaison O - H et, d'autre part, vers 1 050 et 1 150 cm^{-1}, celles de la liaison C - OH (primaire, seconde ou tertiaire). Remarquons que les nombres d'ondes des bandes sont abaissés par la proximité d'un groupement phényle (voir tableau II).

5-22. - Méthodes chimiques

Les données les plus significatives concernant la nature des produits de la réaction ont été obtenues par analyse élémentaire, identification et dosage de fonctions, enfin par synthèse indépendante des produits.

Les analyses élémentaires ont été faites par les méthodes classiques de microanalyse. Les fonctions ont été dosées et, simultanément, identifiées de la manière indiquée plus haut.

Les synthèses indépendantes des produits sont décrites dans la partie expérimentale donnée ci-après.

3-3. - NATURE DES PRODUITS FORMES

Pour plus de clarté, les caractéristiques chimiques et les constantes physiques utilisées pour établir la structure des différents produits de la réaction ont été rassemblées dans le tableau II déjà cité et le tableau III.

3-31. - Méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3 (MPD)

Compte tenu des indications de la littérature, l'identification de ce dioxanne à l'aide de ses caractéristiques physiques ne pose pas de problème particulier, comme on le verra dans la partie expérimentale.

Tableau III

IDENTIFICATION DES PRODUITS

Composé	Origine (voir partie expérimentale)	Etat physique (20 °C)	Formule brute	Analyse élémentaire	
				Théor. %	Mes. %
Méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3 (IV)	Fraction 4 du tableau IV cristallisée	Solide cristallisé blanc, restant facilement en surfusion	$C_{11}H_{14}O_2$	C = 74,11 H = 7,92 O = 17,97	74,16 7,99 17,85
Phényl-4 dihydro-5,6 α pyranne (VIII)	Fractions 3,4,5, 6 du tableau VII Recrist. ds éthanol	Solide blanc (paillettes) odeur agréable	$C_{11}H_{12}O$	C = 82,46 H = 7,55 O = 9,99	80,09 7,55 12,36
Phényl-9 trioxa-1,3,6 décahydronaphtalène (IX)	Fractions 7,8,9 du tableau VII Recrist. ds éthanol	Solide blanc	$C_{13}H_{16}O_3$	C = 70,89 H = 7,32 O = 21,79	70,97 7,28 22,08
Phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (X)	Fraction 13 du tableau VII redistillée	Liquide incolore très visqueux	$C_{12}H_{16}O_3$	C = 69,21 H = 7,74 O = 23,05	75,11 7,65 17,24
	Fraction 2 du tableau VI			C = 69,21 H = 7,74 O = 23,05	69,19 7,77 23,04
Oxyde de di (phényl-3 butène-3 yle) (XII)	Fraction 13 du tableau VII redistillée	Liquide jaunâtre	$C_{20}H_{22}O$	C = 86,28 H = 7,97 O = 5,75	86,42 7,60 5,98
Phényl-3 hydroxy-3 butoxy-1, phényl-3 butène-2 (XIII)	Recrist. du précipité formé au stockage des résidus lourds	Solide blanc (aiguilles)	$C_{20}H_{24}O_2$	C = 81,04 H = 8,16 O = 10,80	81,40 7,95 10,65

Composé	Ebullition °C		Fusion °C		Indice de réfraction n_D^{20}		Indice de brome		Indice d'hydroxyle % poids OH		Nombre de cycles méta-dioxanniques	
	Littérature	Mesure	Littér.	Mesure	Littér.	Mesure	Théor.	Mesure	Théor.	Mesure	Théor.	Mesure
Méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3 (IV)	92-93 sous 2 mm	90-97 sous 2 mm	41	40	1,5265	1,5260	0	0	0	0,2*	1	1
Phényl-4 dihydro-5,6 α pyranne (VIII)	99-115 sous 3 mm	90-110 sous 1 mm	62	60			100	99	0		0	0
Phényl-9 trioxa-1,3,6 décahydronaphtalène (IX)	125-150 sous 3 mm	112-136 sous 1 mm	125,3 à 125,7	126			0	0	0		1	1
Phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (X)	155 sous 2,5 mm	130-133 sous 1 mm			1,5417	1,5630	0	41,7	8,17	5,7*	1	1
		127-133 sous 1 mm				1,5412		0		7,5*		1
Oxyde de di (phényl-3 butène-3 yle) (XII)		147-149 sous 1 mm				1,5935	115	84	0	0	0	0
Phényl-3 hydroxy-3 butoxy-1, phényl-3 butène-2 (XIII)				173,5			54	51	5,74	5,70**	0	0

**Indice d'hydrogène mobile par la méthode de ZEREVITINOFF.

* Indice d'acétyle par la méthode de HAUSCHILD (23)

3-32.- Phényl-4 dihydro-5,6 α pyranne (VIII)

L'indice de brome, les points de fusion et d'ébullition de ce composé cristallisé ainsi que son spectre ultra-violet sont en concordance avec les résultats obtenus antérieurement (8). De plus, le spectre infra-rouge confirme la structure proposée dans la planche I : on constate en effet la présence de bandes caractéristiques du groupe phényle monosubstitué, du cycle pyrannique et d'une double liaison du type CHR = CR'R".

Le phényldihydropyranne a été synthétisé par ailleurs à partir de phényl-3 butène-3 ol-1 (VI) obtenu par voie indépendante et de formol utilisé en défaut. Les caractéristiques physico-chimiques du produit de synthèse et de celui qu'on isole dans les fractions provenant de la réaction de PRINS sur le MS sont identiques. Le détail de ces préparations est donné dans la partie expérimentale.

Notons toutefois qu'en raison de l'instabilité de ce produit dont les cristaux initiaux se transforment très rapidement en un liquide sirupeux au contact de l'air, son analyse élémentaire donne des valeurs aberrantes par rapport aux valeurs théoriques (12 % d'oxygène au lieu de 10 % par exemple). Il semble d'après une étude par spectrographie infra-rouge en fonction du temps révélant l'apparition d'une bande OH à 3 600 cm^{-1} que le phényldihydropyranne absorbe la vapeur d'eau ambiante et réagit éventuellement avec elle.

3-33.- Phényl-9 trioxa-1,3,6 décahydronaphtalène (pyrannodioxanne, IX)

L'analyse élémentaire du produit qu'on a isolé confirme la formule avancée ; son point de fusion est identique à celui indiqué par BEETS (8). En outre, la présence d'un cycle métadioxannique est mise en évidence par la méthanolyse : celle-ci fournit une substance visqueuse (Eb_1 = 115 °C) ne possédant qu'une seule fonction hydroxyle acétylable (hydroxyle primaire ou secondaire et qui est probablement le diol-1,3 correspondant (XV). Enfin, la structure du pyrannodioxanne est confirmée par son spectre infra-rouge qui est superposable à celui du produit obtenu par réaction de PRINS sur le phényldihydropyranne, comme indiqué dans la partie expérimentale.

Il est intéressant de noter incidemment, à propos de cette réaction de PRINS, qu'elle pose un problème particulier sous l'angle stéréochimique. On sait en effet, que la réaction de PRINS est une addition trans, comme le montrent les études relatives au cyclohexène (10) (18) à l'octaline (36) et aux butènes-2 cis et trans (19). Dans le cas présent, on devrait donc obtenir un trans-pyrannodioxanne, mais l'examen des modèles moléculaires révèle que la présence du groupement phényle en position 9 n'est pas possible sans déformation du cycle dioxannique de la forme "chaise" normalement privilégiée, à la forme "bateau". On peut aussi, comme l'a fait BEETS (8), envisager une exception à la règle de l'addition trans dans la réaction de PRINS et admettre, au moins provisoirement, que l'addition du formol sur le phényl-4 dihydro-5,6 α pyranne se fait en position cis.

3-34.- Phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (alcool dioxannique, X)

L'analyse élémentaire et l'indice d'hydroxyle primaire + secondaire du produit isolé sont conformes à la formule proposée. Son point d'ébullition, son indice de réfraction, sont identiques à ceux cités dans la littérature. Par méthanolyse, on retrouve sous forme de méthylal le formol combiné dans le cycle dioxannique. De plus, le spectre infra-rouge de ce

composé montre les bandes caractéristiques d'un groupement phényle monosubstitué non conjugué à une double liaison et celles de la fonction alcool primaire. On note, de plus, une bande méthyle de faible intensité à 1 370 cm^{-1}, probablement due à la présence de méthyl-4 phényl-4 hydroxyméthyl-4 dioxanne-1,3, isomère de l'alcool dioxannique étudié. Comme, au cours de la méthanolyse, le phényldihydropyranne est le produit principal provenant de la transformation de l'alcool dioxannique (X), on en déduit que la proportion d'isomère (XI) mis en évidence par spectroscopie infra-rouge, est faible.

Tout ceci est confirmé par le fait que le produit de synthèse obtenu par réaction de PRINS à partir du phényl-3 butène-3 ol-1 (VI) fournit un spectre infra-rouge identique à celui du composé étudié.

3-35.- Oxyde de di (phényl-3 butène-3 yle) (éther du phénylbutène-3 ol, XII).

La planche I présente la formule développée que l'on a été conduit à attribuer à ce composé qui n'est pas signalé dans la littérature. Son indice de réfraction et son point d'ébullition sont voisins de ceux de l'oxyde du di (phényl-3 butène-2 yle) (24).

L'analyse élémentaire et le spectre ultra-violet sont cohérents avec la formule proposée. Par indice de brome, on trouve deux doubles liaisons par molécule, qui sont en position terminale comme le montre le spectre infra-rouge (bande à 900 cm^{-1}). Toutefois, on note dans ce spectre une bande méthyle (1 385 cm^{-1}) et une bande de double liaison du type CHR = CR'R" (820 cm^{-1}) de faible intensité, qui sont très probablement dues à la présence de petites quantités de l'oxyde isomère déjà cité.

3-36.- Phényl-3 hydroxy-3 butoxy-1, phényl-3 butène-2 (alcool éther, XIII).

Ce produit a été isolé par recristallisations successives du précipité qui se forme au cours du stockage à froid des résidus lourds. Sa formule, telle qu'elle figure dans la planche I, est très probablement correcte : l'analyse élémentaire et l'indice de brome conduisent, en effet, à la formule brute $C_{20}H_{24}O_2$ et le spectre infra-rouge indique la présence de deux groupements phényles dont l'un est conjugué avec une double liaison interne, comme le confirme le spectre ultra-violet. De plus, on note deux bandes à 3 540 cm^{-1} et 1 100 cm^{-1} caractéristiques d'une liaison C - OH tertiaire ; la présence de cette dernière est également corroborée par l'indice d'hydrogène mobile. Dans la région de 1 000 à 1 200 cm^{-1} le spectre de l'éther alcool envisagé est semblable à celui de l'éther du phénylbutène-3 ol (XII). Enfin, par essai de méthanolyse, le produit étudié ne donne pas de méthylal.

L'ensemble de ces éléments conduit à la formule proposée que seule l'analyse par résonance magnétique nucléaire ne confirme pas totalement. Celle-ci montre que cet éther-alcool contient 24 atomes d'hydrogène et les groupements (CH_3) (C_6H_5) C = CHR et $R'CH_2$-O-CH_2 R", en accord avec la formule proposée, mais le spectre obtenu ne permet pas de prouver la présence du groupement phényl-3 hydroxy-3 butyle.

3-37.- Résidus lourds.

L'analyse élémentaire de ces résidus donne, pour les proportions de carbone, hydrogène et oxygène, des valeurs intermédiaires entre celles de l'éther du phénylbutène-3 ol et celles

de l'éther-alcool. Dans le spectre ultra-violet, on constate la présence de doubles liaisons conjuguées avec le groupement phényle. Les résidus contiennent peu de cycles métadioxanniques puisque, par méthanolyse, ils donnent peu de méthylal.

Ceci est en accord avec le fait qu'un bilan matériel détaillé du formol et du MS engagés dans les produits de condensation bien identifiés, conduit, pour les résidus, à une valeur moyenne du rapport molaire formol/MS inférieure à 2. Ces quelques éléments convergent vers une structure proche de celles de l'éther du phénylbutène-3 ol et de l'éther alcool.

3-4.- PARTIE EXPERIMENTALE

3-41.- Expériences à taux de conversion modéré.

Les conditions opératoires et les résultats détaillés d'une expérience sont rassemblés dans le tableau IV.

Le traitement des produits consiste d'abord à séparer la phase aqueuse de la phase organique. Pour faciliter les décantations qui sont lentes en raison de la faible différence de densité entre les deux phases, on ajoute du cyclohexane le cas échéant. La phase organique décantée est lavée à l'aide d'une solution de carbonate de sodium, puis à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage soit sensiblement neutre (pH = 6). Le lavage a beaucoup d'influence sur les sélectivités et, par conséquent, sur la pureté des produits obtenus : on constate en particulier qu'il se forme du phényldihydropyranne lorsque les phases organiques sont mal neutralisées.

Après élimination du cyclohexane à la pression atmosphérique, si besoin est, la phase organique est distillée sous un vide de l'ordre de 2 mm de mercure à l'aide d'une colonne VIGREUX sans reflux en tête. Les résultats sont donnés dans le tableau IV. La phase aqueuse est exempte de produits de condensation et peut être réutilisée. La fraction 4 du tableau, qui constitue l'essentiel de la phase organique et qui passe sous la pression indiquée entre 90 et 97 °C, est un liquide assez mobile, incolore et d'odeur agréable. Elle reste longtemps en surfusion et donne lentement des cristaux blancs : c'est le méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1,3, comme le montre la comparaison de ses caractéristiques avec celles indiquées dans la littérature (voir tableau III).

Par ailleurs, l'indice de brome, mesuré comme on l'a indiqué pour le dosage du MS, est nul et l'indice d'hydroxyle exprimé en % en poids de groupe OH est de 0,2, en raison probablement d'une faible teneur en alcool dioxannique (X). Par chromatographie en phase gazeuse à 180 °C avec une colonne d'huile de vaseline sur cellite, on n'observe qu'un seul pic important. La fraction 4 est du MPD pratiquement pur.

Le spectre infra-rouge présente les bandes mentionnées dans le tableau II et qui sont caractéristiques, d'une part, de la liaison C - O - C et, d'autre part, du groupe phényle non conjugué.

A partir des consommations de réactifs estimées par dosage et des résultats de distillation, on calcule le taux de conversion et les sélectivités en MPD comptées par rapport au MS (S_S^{MPD}) et au formol (S_F^{MPD}) (voir tableau IV).

On a vérifié que la phase aqueuse de l'expérience décrite dans le tableau IV peut être réutilisée : il suffit de la recharger en formol avec du trioxyméthylène que l'on dépolymérise

Tableau IV

REACTION A TAUX DE CONVERSION MODERE (Phase aqueuse frafche)

Charge :
- Trioxyméthylène(95 % poids de formol) : 270 g
- α Méthylstyrène : 531 g
- Acide sulfurique (98 % poids de H_2SO_4): 364 g
- Eau : 725 g
- Total 1 890 g

$N_{F,o}/N_{S,o}$ = 1,91

$[H_2SO_4]$ # 3,5 mole l^{-1}

Température : 80 °C

Temps de réaction : 15 mn

	Conditions initiales (dosage)								
Charge			Phase aqueuse 1 359 g			Phase organique 531 g		Total 1 890 g	
Réactifs	Moles	g	Mole l^{-1}	Moles	g	Moles	g	Moles	g
HCHO	8,55	256,5	7,85	8,60	258			8,60	258
H_2SO_4	3,64	356,7	3,47	3,80	372			3,80	372
α Méthyl styrène	4,50	531,0				4,50	531	4,50	531

			Conditions finales (dosage)								Réactifs consommés	
Charge			Phase aqueuse 1 136 g			Phase organique 754 g			Total 1 890 g			
Réactifs	Moles	g	Mole l^{-1}	moles	g	Mole l^{-1}	moles	g	moles	g	moles	g
HCHO	8,55	256,5	1,86	1,72	51,6	0,33	0,25	7,5	1,97	59,1	6,63	199
H_2SO_4	3,64	356,7	3,95	3,64	355	0,065	0,05	5	3,69	360	-	-
α Méthyl styrène	4,50	531,0					0,92* 0,82**	109	0,92	109	3,58* 3,68**	422

* d'après l'indice de brome de la phase organique brute (14,7 % en poids de MS)
** d'après l'indice de brome des fractions de distillation (13 % en poids de MS)

DISTILLATION DE LA PHASE ORGANIQUE (Colonne VIGREUX sans reflux)

Charge : 749 g			Pression : 2 mm Hg		
Fractions	Température tête de colonne °C	% poids	% poids cumulé	Indice de brome	% de la charge en MS
Piège		7,50	7,5	115	6,2
1	40 - 45	4,55	12,1	111	3,8
2	45 - 70	2,82	14,9	100	2,1
3	70 - 85	1,86	16,7	61	0,9
4 (MPD)	90 - 97	70,7	87,4		
Résidu	> 97	11,84	99,3		

Conversion du MS : C_S = 0,818** Conversion du formol : C_F = 0,775

Moles de MPS formées : 2,97 S^{MPD}_{MS} = 0,807** S^{MPD}_{F} = 0,895

Tableau V

REACTION A TAUX DE CONVERSION MODERE (Phase aqueuse recyclée)

Charge :
- Trioxyméthylène frais (95 % poids de formol) : 220 g — $N_{F,o}/N_{S,o}$ = 1,73
- Recyclage de la phase aqueuse finale du Tableau IV : 1 121 g — $[H_2SO_4]$ # 3,5 mole l^{-1}
- α Méthylstyrène : 531 g — Température : 80 °C
- Total : 1 872 g — Temps de réaction : 15 mn

Charge				Conditions initiales (dosage)						
				Phase aqueuse 1 341 g			Phase organique 531 g		Total 1 872 g	
Réactifs		Moles	g	Mole l^{-1}	Moles	g	Moles	g	Moles	g
Formol frais HCHO		6,96	209	7,22	7,80	234			7,80	234
Phase aqueuse recyclée	HCHO	1,70	51							
	H_2SO_4	3,60	353	3,59	3,88	380			3,88	380
Méthylstyrène		4,50	531				4,50	531	4,50	531

Charge				Conditions finales (dosage)							Réactifs consommés	
				Phase aqueuse 1 146 g			Phase organique 726 g			Total 1 872 g		
Réactifs		Moles	g	Mole l^{-1}	Moles	g	Mole l^{-1}	Moles	g	Moles	g	Moles	g
Formol frais HCHO		6,96	209	1,92	1,79	53,7	0,32	0,23	6,9	2,02	60,6	5,78	173
Phase aqueuse recyclée	HCHO	1,70	51										
	H_2SO_4	3,60	353	4,05	3,77	369	0,065	0,05	4,9	3,82	374	-	-
Méthylstyrène		4,50	531					1,55* 1,48**	183	1,55	183	2,95* 3,02**	348

* d'après l'indice de brome de la phase organique brute (25,3 % en poids de MS)
** d'après l'indice de brome des fractions de distillation (24,1 % en poids de MS)

DISTILLATION DE LA PHASE ORGANIQUE (Colonne VIGREUX sans reflux)

Charge : 721 g			Pression : 2 mm Hg		
Fractions	Température tête de colonne °C	% poids	% poids cumulé	Indice de brome	% de la charge en MS
Piège	30 - 40	9,0	9,0	118	6,6
1		17,8	26,8	127	17,1
2	40 - 80	0,9	27,7	61	0,4
3 (MPD)	82 - 92	60,4	88,1		
Résidu	> 92	11,4	99,5		

Conversion du MS : C_S = 0,672** Conversion du formol : C_F = 0,740

Moles de MPD formées : 2,45 S_{MS}^{MPD} = 0,812** S_F^{MPD} = 0,852

in situ avant d'introduire le MS. Dans des conditions opératoires analogues on obtient des résultats comparables (tableaux IV et V). Les légères différences observées dans les taux de conversion peuvent être attribuées à une agitation accidentellement moins efficace dans la seconde expérience. De plus, il faut signaler que la conversion et la sélectivité par rapport au formol sont imprécises du fait qu'au début du deuxième essai, on ne retrouve pas par dosage le nombre de moles de formol effectivement introduit (7,8 au lieu de 8,66).

Les résidus obtenus dans chacun de ces deux essais ont été réunis et redistillés avec soin sous une pression de 1 mm de mercure. On a pu ainsi isoler les fractions suivantes :

Tableau VI

N° des fractions	Eb_1 °C	Pds (g)	n^{20}_D	% d'alcool dioxannique (X) par indice d'OH
1	124-127	26		74
2	127-133	71	1,5412	90

La fraction 2 est constituée de phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (X) comme l'indiquent les caractéristiques rassemblées dans le tableau III et comme le confirment les spectres infra-rouges des deux fractions qui présentent les mêmes bandes d'absorption principales que l'alcool dioxannique préparé par réaction de PRINS à partir du phényl-3 butène-3 ol (VI). On note de plus, dans la fraction 1, des bandes supplémentaires que l'on peut attribuer au pyrannodioxanne (IX). En effet, on a pu isoler ce dernier par précipitation dans cette fraction et recristallisation. Le composé obtenu fond à 126 °C et donne un spectre infra-rouge analogue à celui du produit de synthèse.

Compte tenu de la quantité totale de MS consommé dans les expériences (tableaux IV et V) et des résultats du tableau VI, on trouve que la sélectivité moyenne en alcool dioxannique est de l'ordre de 6 %.

3-42.- Expérience à taux de conversion élevé.

Dans des conditions analogues à celles des tableaux IV et V on a fait réagir pendant quatre heures 9,5 moles de formol et 4,9 moles de MS. En fin de réaction on obtient 770 g de phase organique très visqueuse, couleur jaune sombre, qui donne un précipité après deux jours de stockage à froid (0-5 °C). Par filtration on récupère 32 g de produit blanc peu soluble à froid dans les solvants usuels, tels que l'alcool éthylique ou l'acétone. Après recristallisation dans l'éthanol on trouve un point de fusion de 173,5 °C. Le filtrat additionné de 0,2 l de tétrachlorure de carbone est lavé à l'eau par la méthode habituelle et distillé sous vide après évaporation du solvant.

Les résultats de la distillation, quelques caractéristiques des fractions obtenues, les poids des divers produits formés, ainsi que les sélectivités, sont rassemblés dans le tableau VII. Pour estimer la teneur approximative des produits présents dans les fractions de distillation

Tableau VII

REACTION A TAUX DE CONVERSION ELEVE

Charge :
- Trioxyméthylène (95 % poids de formol) : 300 g
- α Méthylstyrène : 578 g
- Acide sulfurique (98 % poids H_2SO_4) : 415 g
- Eau : 775 g
- Total 2 068 g

$N_{F,o}/N_{S,o}$ = 1,94

$[H_2SO_4]$ = 3,5 mole l^{-1}

Température : 80 °C

Temps de réaction : 240 mn

Produits :
- Phase organique : 748 g
- Précipité blanc : 32 g

DISTILLATION DE LA PHASE ORGANIQUE (colonne VIGREUX sans reflux)

Charge : 748 g Indice de brome : 45 Indice en OH % : 1,47

Fractions	Température tête de colonne °C	mm de Hg	% poids	% poids cumulé	n_D^{20}	Indice de brome	% en poids de produits : MS	MPD	Phényldihydropyranne	Pyrannodioxanne	Alcool dioxannique	Ether du phénylbutène-3 ol	Ether Alcool
Piège			16	16		11,8	1,30						
1	40 - 90	2,1	3,23	19,23		77	1,82	1,30					
2	90 - 92	1	7,20	26,43		53,5		3,25	3,64				
3	92 - 94	1	3,82	30,25		70		1,04	2,47				
4	94 - 95	1	3,20	33,45		87		0,39	2,74				
5	107 - 110	1,5	2,35	35,80		87,5		0,26	1,95				
6	105 - 111	1	2,20	38,00					1,43	0,65			
7	112 - 120	1	1,62	39,62	1,5585	71			1,04	0,46			
8	120 - 130	1	1,32	40,94		40			0,52	0,72			
9	130 - 136	0,9	2,64	43,58		22,5			0,58	1,89			
10	136 - 145	1	1,03	44,61						0,52	0,52		
11	145 - 150	1	4,0	48,61		22,7				1,56	1,56	0,78	
12	150 - 155	1,2	6,0	54,61	1,558						3,64	2,08	
13	155 - 180	2	11,5	66,11	1,569	50					4,68	6,37	
14*	180 - 200	2,5	4,7	70,81	1,577						1,17	3,38	
15*	200 - 214	2,5	7,5	78,31	1,586	54							
16*	214 - 230	2,2	13,4	91,71	1,585	66							
Résidu*			6,5	98,21									
							3,12	6,24	14,37	5,80	11,57	12,61	4,16

* Analyses élémentaires. Conversion du MS : 0,96

N°s de fractions ou éthers	% C	% H	% O
Ether du phénylbutène-3 ol	86,28	7,97	5,75
14	80,82	7,70	11,48
15	82,86	7,70	9,44
16	82,66	7,89	9,45
Résidu	82,75	7,46	9,79
Ether alcool	81,04	8,16	10,80

Sélectivités

Produits	Moles	S^P_{MS}
MPD	0,27	0,06
Phényldihydropyranne	0,69	0,15
Pyrannodioxanne	0,20	0,04
Alcool dioxannique	0,43	0,09
Ether du phénylbutène-3 ol	0,35	0,15
Ether alcool	0,11	0,04

on a utilisé une méthode de dosage approchée basée sur les températures d'ébullition des corps purs et leur indice de brome ou leur indice de réfraction (Tableau VIII).

Tableau VIII

ESTIMATION DES TENEURS EN PRODUITS FORMES

Eb_1 (°C)	Produits	Données expérimentales
< 90	MS (réactif) MPD	indice de brome
$90 < Eb_1 < 110$	MPD Phényldihydropyranne (VIII)	indice de brome
$110 < Eb_1 < 140$	Phényldihydropyranne Pyrannodioxanne (IX)	indice de brome
$140 < Eb_1 < 155$	Pyrannodioxanne Alcool dioxannique (X) Ether du phénylbutène-3 ol (XII)	indice de brome
$155 < Eb_1 < 200$	Alcool dioxannique Ether du phénylbutène-3 ol	indice de réfraction

3-43.- Synthèse indépendante du phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (X)

a) Préparation du phényl-3 butène-3 ol-1 (VI)

D'après PRICE (32) on fabrique cet alcool par saponification de l'acétate obtenu par réaction de PRINS en milieu acétique avec le MS. En réalité, comme l'ont montré HAWKINS et THOMPSON (24) il se forme un mélange de deux acétates isomères (XVII et XVIII) difficilement séparables par distillation ; le produit qui se forme principalement est le plus volatil et c'est l'acétate de phényl-3 butène-3 yle (XVII).

- Fabrication de l'acétate de phényl-3 butène-3 yle (XVII).

Dans un ballon de 3 litres on mélange 165 g de trioxyméthylène, 531 g de MS et 1,5 litre d'acide acétique glacial. On fait bouillir à reflux 3 heures, puis on distille 0,75 litre d'acide acétique que l'on remplace par le même volume d'anhydride ; on reprend alors l'ébullition à reflux pendant 3 heures. L'acide et l'anhydride sont ensuite distillés sous pression réduite et les produits formés sont fractionnés sous vide (voir tableau IX).

L'impureté principale de la fraction 3 est du MPD.

Dans la littérature on trouve :

Acétate de phényl-3 butène-3 yle $n_D^{20} = 1,5251$ $Eb_2 = 85 - 95$ °C (32)

Acétate de phényl-3 butène-3 yle n_D^{20} = 1,5231 Eb_{13} = 135 °C (24)

Acétate de phényl-3 butène-2 yle n_D^{20} = 1,5335 Eb_{13} = 145 °C (24)

Tableau IX

PREPARATION DE L'ACETATE DE PHENYL-3 BUTENE-3 YLE (XVII)

Colonne de distillation : VIGREUX, sans reflux.
Pression : 2 mm de Hg Charge : 745 g

N° de fraction	Eb (°C)	Pds (g)	% Pds	% Pds cumulé	n_D^{20}	% Acétate (Saponification)	% Acétate (indice de brome)
Piège		5	0,7	1,7			
1	< 85	8	1,1	1,8			
2	85 - 87	15	2	3,8			
3	87 - 90	136	18,3	22,1	1,5254	84,5	87
4	90 - 92	168	22,5	44,6	1,5260		94
5	92 - 95	217	29	73,6	1,5270	95,5	98
6	108 - 120	33	4,5	78,1	1,5308		
7	120 - 140	25	3,5	81,6	1,5178		
8	140 - 155	32	4,3	85,9	1,5214		
9	155 - 165	31	4,2	90,1	1,5299		
10	165 - 200	20	2,7	92,8			
Résidu	> 200	44	6	98,8			

- Saponification.

On traite, à 70 °C, 50 g de la fraction 3 précédente par 300 cm^3 d'une solution de soude à 3 mole l^{-1}. Après 4 heures d'agitation pour homogénéiser le mélange, le titre de la soude cesse de diminuer et on arrête la réaction. On décante, lave à l'eau la phase organique et distille sous vide (pression : 4 mm Hg).

Fractions	Eb °C	Poids g	n_D^{20}	% alcool (indice de brome)	% alcool (indice d'OH
1	96 - 98	20	1,5505	74	68
2	98 - 100	16	1,557	91	87

Au cours d'une autre opération (formation d'acétate et saponification) on a obtenu à partir d'une coupe légère d'acétate une fraction plus riche en alcool (94 % par indice de brome et 92 % d'après l'indice d'OH mais qui contient toujours du MPD insaponifiable.

Les caractéristiques de l'alcool sont les suivantes :

$n_D^{20} = 1,5585$ (1,5581 d'après HAWKINS et THOMPSON) (24)

Analyse $C_{10}H_{12}O$ Calc. % : C 81,04 H 8,16 O 10,80
: C 80,45 7,90 11,65

L'analyse infrarouge montre qu'il s'agit de phényl-3 butène-3 ol-1 ; en effet les bandes caractéristiques de son isomère, le phényl-3 butène-2 ol-1 (VII) sont à peine décelables (830 cm^{-1} pour la double liaison $CHR_1 = CR_2R_3$ et 1 380 cm^{-1} pour le groupe méthyle). Les résultats obtenus confirment donc les travaux d'HAWKINS et THOMPSON (24).

C'est cette fraction contenant environ 8 % de MPD qui sera utilisée pour préparer l'alcool dioxannique (X).

b) Réaction de PRINS sur le phényl-3 butène-3 ol-1 avec un excès de formol.

- Etude de la réaction sans solvant.

Par la méthode décrite pour le MS on fait réagir à 87 °C pendant 4 heures 100 g d'alcool (VI) avec 240 cm^3 d'une solution aqueuse à 5,44 mole l^{-1} de formol et 0,62 mole l^{-1} d'acide sulfurique. Alors que dans le cas du MS on trouve tout le formol introduit en phase aqueuse, on remarque, dans le cas du phényl-3 butène-3 ol-1, qu'il se partage à peu près également entre les deux phases. En fin de réaction, lorsque tout l'alcool (VI) a réagi, la phase organique obtenue est traitée comme précédemment après addition de 100 cm^3 de tétrachlorure de carbone. Les résultats de la distillation sont présentés au tableau X.

Tableau X

PREPARATION D'ALCOOL DIOXANNIQUE (X)

Charge : 62 g Pression # 2 mm de Hg

N° de fraction	Eb (°C)	% pds	% poids cumulé	n_D^{20}	Indice de brome	% d'alcool dioxannique (X) par indice d'OH
1	82 - 85	14,5		1,5398	31	0
2	85 - 130	5	19,5	1,5464	37	
3	130 - 140	21	40,5	1,5442	11	73
4	140 - 170	6,5	47			
Résidu	> 170	48	95		26	6

- Etude de la réaction en présence d'isopropyl benzène.

Pour éviter la présence de formol en phase organique en trop forte proportion, on a dilué 15 g d'alcool (VI) dans 108 g d'isopropylbenzène puis agité pendant 4 heures à 72 °C avec 230 cm^3 d'une phase aqueuse contenant 1,15 mole l^{-1} d'acide sulfurique et 8,60 mole l^{-1} de formol. Tout l'alcool (VI) introduit est consommé. Après lavage, élimination de l'isopropylbenzène sous pression réduite et distillation de la phase organique, on obtient les fractions suivantes (tableau XI).

Tableau XI

PREPARATION D'ALCOOL DIOXANNIQUE (X)

Charge : 23 g Pression # 2 mm Hg

N° de fraction	Eb (°C)	% poids	% poids cumulé	n_D^{20}	Indice de brome	% d'alcool dioxannique (X) par indice d'OH
Piège		9	9			
1	< 76	13	22	1,5253	14	
2	76 - 80	9	31	1,531	18	
3	80 - 123	9	40	1,537		
4	123 - 130	30	70		3	70
Résidu	> 130	26	96			

La comparaison des résultats obtenus dans ces deux expériences montre que la sélectivité en alcool dioxannique (X) (coupe Eb_2 voisine de 130 °C) est plus élevée en présence d'isopropylbenzène. Inversement il se forme plus de produits lourds dans l'expérience effectuée sans solvant. Ceci résulte probablement du fait que, dans ce dernier cas, l'acide sulfurique présent en phase organique favorise les réactions d'éthérification en éther du phénylbutène-3 ol et de formation du formal linéaire de l'alcool (VI) mis en œuvre comme confirme la valeur comparée du rapport molaire formol disparu/alcool (VI) disparu : 1,2 dans le premier essai, contre 2 dans le second.

Les caractéristiques physiques et le spectre infrarouge des fractions 3 du tableau X et 4 du tableau XI, montrent que l'alcool obtenu par synthèse est bien identique à celui isolé dans les expériences décrites tableaux IV, V et VI. C'est le phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (X).

De plus, dans les résidus de l'expérience décrite dans le tableau X, on isole par cristallisation un produit blanc qui fond à 110 °C et qui ne possède ni fonction alcool ni double liaison ; ces données, à l'analyse infrarouge et l'analyse élémentaire, suggèrent qu'il s'agit du formal linéaire de l'alcool dioxannique (XIV). L'analyse élémentaire donne en particulier :

$C_{25}H_{32}O_6$	Calc. %	C 70,07	H 7,53	O 22,40
		69,98	7,58	22,54

3-44.- Synthèse indépendante du phényl-4 dihydro-5,6 α pyranne (VIII)

Comme pour la synthèse de l'alcool dioxannique (X) on procède par réaction de PRINS sur le phényl-3 butène-3 ol-1 mais, cette fois, avec défaut de formol. Dans cet essai on traite à 73 °C, pendant 3 heures, 30 g d'alcool (VI) dilué dans 216 g d'isopropylbenzène par 400 cm^3 de phase aqueuse à 3,5 mole l^{-1} d'acide sulfurique et 0,54 mole l^{-1} de formaldéhyde. La distillation des effluents traités par la méthode habituelle donne les fractions suivantes.

Tableau XII

PREPARATION DE PHENYLDIHYDROPYRANNE (VIII)

Charge : 38 g Pression # 2 mm de Hg

N° de la fraction	Eb (°C)	% poids	% poids cumulé	Indice de brome
1	< 80	5		
2	80 - 90	29	34	46
3	90 - 100	19	53	76
4	100 - 150	3	56	
5	150 - 180	8	64	
6	180 - 210	19	83	
Résidu	> 210	8	91	

Ici encore tout l'alcool (VI) mis en œuvre a réagi. Dans les produits formés on a pu isoler le phényldihydropyranne (VIII) par recristallisation du précipité obtenu dans les fractions 2 et 3 (F 60 °C, Indice de brome 100). Son spectre infrarouge et celui du produit isolé dans l'expérience décrite tableau III (fractions 3, 4, 5, 6) sont superposables.

3-45.- Synthèse indépendante du phényl-9 trioxa-1,3,6 décahydronaphtalène (pyrannodioxanne IX).

30 g de la somme des fractions 4 et 5 de l'expérience décrite tableau VII contenant 22 g de phényldihydropyranne dosés par indice de brome, sont dilués par 148 g d'isopropylbenzène et traités à 73 °C pendant 5 heures par 395 cm^3 de phase aqueuse à 2,35 mole l^{-1} de formaldéhyde. En fin d'opération, le rapport molaire formol/phényldihydropyranne ayant réagi est égal à 2. Après élimination de l'isopropylbenzène, on obtient une phase organique qui cristallise à température ambiante. Le composé recristallisé dans l'éthanol fond à 126 °C et ses indices de brome et d'hydroxyle sont nuls. Son point de fusion en mélange environ 50-50 avec le produit obtenu à partir des fractions 7,8,9 du tableau VII (expérience à taux de conversion élevé) est inchangé. Les spectres infrarouge comparés de ce produit, du composé issu de la fraction I (Tableau VI) et du composé préparé dans cet essai, sont identiques. Dans ces différents cas on a donc affaire au phényl-4 trioxa-1,3,6 décahydronaphtalène (IX).

3-46.- Synthèse indépendante du phényl-2 phényl-4 méthyl-4 pentène-1 (dimère du MS, III).

Bien que, dans les conditions opératoires de l'étude de chimie descriptive il ne se forme pas de dimère du MS, on en a néanmoins fait la synthèse afin d'être en mesure éventuellement d'en détecter la présence, en mettant en œuvre d'autres conditions expérimentales. En effet, on verra qu'il prend naissance secondairement en phase homogène eau-paradioxanne à 40-60 en volume.

a) En milieu acétique.

En se basant sur les résultats de ROBERTS et NUENKE (33) on a fait réagir à 60 °C, pendant 3 heures, 1 mole de MS avec 600 g d'acide acétique à 0,2 % en poids d'acide sulfurique. Après lavage à l'eau glacée, neutralisation et distillation, on a récupéré 47 g de phényl-2 phényl-4 méthyl-4 pentène-1 ($Eb_{1,5}$ 113-115 °C, n_D^{20} 1,5685) comme le confirment l'indice de brome et les spectres infrarouge et ultraviolet.

b) En milieu aqueux.

On traite 1 mole de MS à 69 °C pendant 7 heures par 200 cm^3 d'une solution aqueuse sulfurique à 7 mole l^{-1}. Le spectre infrarouge du produit brut obtenu est identique à celui du phényl-2 phényl-4 méthyl-4 pentène-1 synthétisé en milieu acétique.

3-47.- Synthèse indépendante du diméthylphénylcarbinol (II)

Le diméthylphénylcarbinol qui n'a pu être isolé dans l'étude de chimie descriptive se forme secondairement en milieu aqueux homogène comme on le verra par la suite.

On l'a préparé suivant le mode opératoire proposé par ROBERTS et NUENKE en faisant réagir de l'acétone anhydre avec une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium (33). Les produits de la réaction sont ensuite hydrolysés par une solution saturée de chlorure d'ammonium ; la couche éthérée obtenue est décantée et lavée à l'eau. On élimine le solvant et on distille sous vide. Comme le carbinol se déshydrate un peu pendant la distillation, on obtient un mélange riche en alcool (80 %) mais contenant 15 % de MS que l'on a dosé par chromatographie gazeuse. Par extraction à l'eau (500 cm^3 pour 5 cm^3) du mélange, on obtient une solution aqueuse de MS ol pratiquement exempte de MS. La structure du composé obtenu est confirmée par le spectre infrarouge où l'on trouve les bandes caractéristiques de la fraction hydroxyle tertiaire et les groupements : phényle monosubstitué non conjugué et gemdiméthyle ($CH_3 - \overset{|}{\underset{|}{C}} - CH_3$).

4.- ETABLISSEMENT DU SCHEMA REACTIONNEL

Après avoir dénombré les divers produits qui prennent naissance par interaction du MS et du formol en milieu aqueux sulfurique et établi leur fiche d'identité, on peut entreprendre de déterminer le schéma de formation de chacun d'eux. A ce sujet on a déjà signalé, au cours de l'étude de chimie descriptive, que la nature des produits et la sélectivité avec laquelle ils se forment varient considérablement en fonction du temps de réaction, dans des conditions opératoires identiques. Pour élaborer le schéma réactionnel l'étude ainsi amorcée doit être complétée. Il est nécessaire, en effet, de préciser en fonction des diverses variables du système, l'évolution de la sélectivité en produits formés. Mais ces variables : acidité, temps de réaction, concentration en formol, rapport molaire formol/MS et température, sont d'abord trop nombreuses pour que leur étude complète puisse être faite en un temps raisonnable et elles ne sont ensuite pas toutes également intéressantes. En particulier, puisqu'on a affaire à un système de réactions qui sont toutes visiblement du type ionique, il ne paraît pas utile de s'attacher en première analyse à l'étude détaillée de l'influence de la température. De plus, comme on vise surtout à fabriquer le MPD, il convient d'opérer avec des concentrations en formol élevées et de mettre en œuvre des rapports molaires formol/MS au moins égaux au rapport stoechiométrique pour limiter les autres réactions possibles du MS (hydratation et dimérisation). On est ainsi conduit à se limiter à l'étude de deux variables : temps de réaction et acidité. En fait on a surtout opéré à acidité constante et temps de réaction variable pour faire varier le taux de conversion.

4-1.- ETUDE DE L'INFLUENCE DU TAUX DE CONVERSION SUR LA REPARTITION DES PRODUITS FORMES A ACIDITE CONSTANTE.

4-11.- Evolution des concentrations de MS et de formol au cours du temps

On a suivi l'évolution de la réaction en fonction du temps, pour trois acidités différentes, par mesure de l'indice de brome de la phase organique. Les conditions opératoires et les résultats de ces essais sont représentés figure 2. On constate que dans le laps de temps étudié les courbes relatives aux fortes acidités passent par un minimum. Bien entendu, il n'y a pas régénération de MS en fin de réaction, comme le montre d'ailleurs le bilan détaillé des réactifs consommés et produits formés. Ce bilan, dressé après 240 minutes de réaction pour une expérience à fort taux de conversion (tableau VII et courbe 3 de la figure 2), indique que 4 % seulement du MS n'ont pas été consommés. Cela est dû, en réalité, à ce que la mesure de l'insaturation par indice de brome n'est pas spécifique : la remontée de la courbe doit être attribuée à la formation de produits insaturés tels que le phényldihydropyranne, l'éther du phényl-butène-3 ol, l'éther-alcool et les résidus lourds.

En plus de l'indice de brome qui, jusqu'au voisinage du minimum, permet en première analyse de déterminer le nombre N_S de moles du MS on a mesuré également l'évolution du

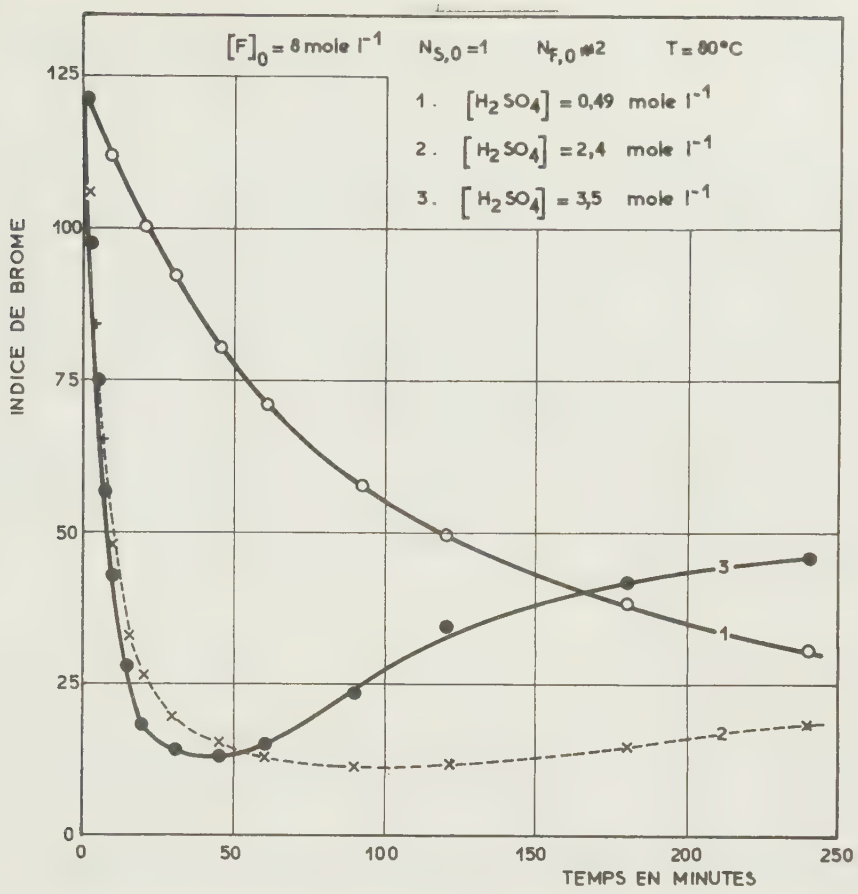

$[F]_0 = 8$ mole l^{-1} $N_{S,0}=1$ $N_{F,0}\neq 2$ T = 80°C
1. $[H_2SO_4] = 0,49$ mole l^{-1}
2. $[H_2SO_4] = 2,4$ mole l^{-1}
3. $[H_2SO_4] = 3,5$ mole l^{-1}
INDICE DE BROME
TEMPS EN MINUTES
0
25
50
75
100
125
0
50
100
150
200
250
1
2
3

Fig.2.

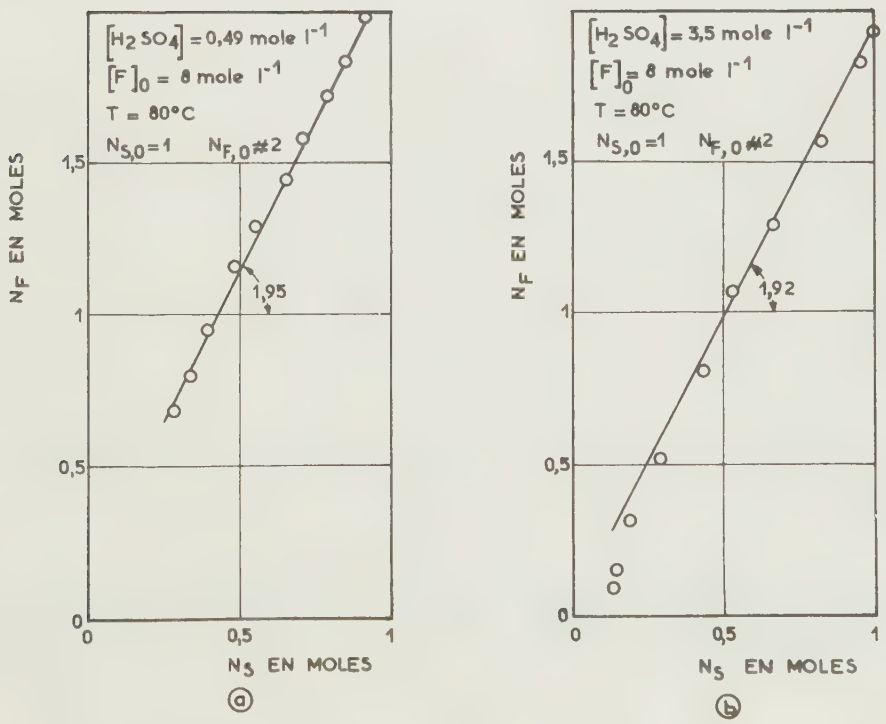

$[H_2SO_4] = 0,49$ mole l^{-1}
$[F]_0 = 8$ mole l^{-1}
T = 80°C
$N_{S,0}=1$ $N_{F,0}\neq 2$
1,95
N_F EN MOLES
N_S EN MOLES
0
0,5
1
1,5
ⓐ
$[H_2SO_4] = 3,5$ mole l^{-1}
$[F]_0 = 8$ mole l^{-1}
T = 80°C
$N_{S,0}=1$ $N_{F,0}\neq 2$
1,92
N_F EN MOLES
N_S EN MOLES
ⓑ

Fig.3.

nombre de moles de formol de la phase aqueuse N_F. Les résultats de ces mesures, représentées figure 3 pour les deux expériences correspondant aux courbes 1 et 3 de la figure 2, montrent que le rapport molaire des consommations de formol et de MS mesurées respectivement par dosage au sulfite et par indice de brome, reste constant en cours de réaction, indépendamment de la concentration en acide. Les valeurs trouvées : 1,95 et 1,92, sont voisines de la stoechiométrie de la réaction de formation du MPD. En fin de réaction, il se marque une augmentation apparente de ce rapport dont on voit l'amorce sur la figure 3 b et qui résulte du fait qu'à ce moment la détermination du nombre de moles de MS par indice de brome est tout à fait inexacte comme on l'a déjà souligné.

Pour préciser la nature des réactions secondaires qui apparaissent nettement dans les conditions opératoires mises en œuvre (courbe 3 de la figure 2), on a établi, dans ces conditions, des bilans matériels aussi détaillés que possible sur les réactifs consommés et les produits formés, pour différents temps de réaction de façon à compléter les données déjà obtenues dans l'étude de chimie descriptive.

4-12.- Bilans matériels sur les réactifs consommés et les produits formés.

On a rassemblé dans le tableau XIII les bilans molaires de six opérations correspondant à des temps de réaction compris entre 15 et 240 minutes. On voit que le nombre de moles de MPD formé augmente d'abord, diminue ensuite et passe donc par un maximum qui est très accusé. Comme c'est le produit normal de la réaction de PRINS sur le MS et que celle-ci n'est pas équilibrée, on en déduit qu'on a affaire essentiellement à un système de réactions consécutives, le MPD étant le premier produit intermédiaire.

On a également fait figurer dans le tableau XIII le nombre de moles de phényldihydropyranne formé. Sauf dans les essais réalisés pour les temps 15 et 240 minutes à partir de quantités de réactifs plus grandes et dont les résultats ont été présentés plus haut (tableaux IV, V et VII), les autres produits : à savoir l'alcool dioxannique (X), le pyrannodioxanne (IX), l'éther du phénylbutène-3 ol (XII) et l'éther-alcool (XIII), n'ont pu être dosés, même approximativement. Les résultats du tableau XIII, ainsi que ceux qui viennent d'être rappelés, sont présentés dans la figure 4 sous la forme de courbes de sélectivité molaire et de taux de conversion en fonction du temps de réaction. Le mode de représentation choisi pour les sélectivités donne directement l'image de la répartition des produits. On constate en particulier que la sélectivité du produit principal fourni (MPD) diminue fortement pour des temps de réaction importants. Par extrapolation au temps 0 de cette courbe on trouve une valeur limite de la sélectivité en MPD de 90 % environ : on en déduit que le système étudié comporte aussi des réactions parallèles de faible importance relative parmi lesquelles on a mis en évidence la formation de l'alcool dioxannique et du pyrannodioxanne.

La figure 4 montre également que la sélectivité en phényldihydropyranne augmente d'abord à partir d'une valeur sensiblement nulle pour devenir quasi constante ensuite. Le phényldihydropyranne se forme donc à partir du MPD et se détruit en partie par réaction consécutive pour former en particulier, comme on l'a montré, le pyrannodioxanne. Parmi les autres produits de transformation du MPD on trouve en plus du phényldihydropyranne et du pyrannodioxanne, l'alcool dioxannique, l'éther du phénylbutène-3 ol, l'éther-alcool et les résidus lourds. On examinera plus loin le schéma réactionnel qui permet de rendre compte de la formation de ces substances.

Tableau XIII

$N_{S,o}$ = 1 mole $N_{F,o}$ = 2 moles $[F]_o$ = 8 mole l^{-1} $[H_2SO_4]$ = 3,5 mole l^{-1}

T = 80 °C

Temps (mn)	N_S (moles)	N_F (moles)	N_{MPD} (moles)	moles de phényldihydropyranne (VIII)
15*	0,36	0,52	0,52	
35	0,11	0,13	0,61	0,07
70	0,08	0,08	0,51	0,125
100	0,06	0,07	0,35	0,135
170	0,06	0,05	0,15	0,200
240*	0,04	0,04	0,06	0,130

* Essais avec des quantités de réactifs plus importantes (voir tableaux IV, V et VII).

4-2.- ETUDE DE L'INFLUENCE DU TAUX DE CONVERSION SUR LA REPARTITION DES PRODUITS FORMES A ACIDITE VARIABLE.

Il reste à vérifier qu'on arrive aux mêmes conclusions lorsqu'on fait varier le taux de conversion, à temps de réaction constant, par une modification de l'acidité. Déjà les courbes 1, 2 et 3 de la figure 2 illustrent l'influence de la concentration en acide sur la vitesse d'évolution du système pour un même temps de réaction. Signalons de plus qu'un bilan détaillé de l'expérience représentée par la courbe 1, effectué après un temps de réaction de 7 heures, a conduit à des résultats très voisins, du point de vue des sélectivités, de ceux obtenus dans l'expérience décrite dans les tableaux IV et V et correspondant au temps de 15 minutes de la courbe 3 ; dans ces deux essais le taux de conversion était proche de 80 %.

On a groupé dans la figure 5 les résultats de l'étude de l'influence du taux de conversion à acidité variable et temps de réaction constant ; dans cette étude on s'est limité à la détermination de la sélectivité en MPD. Bien entendu, la forme de la courbe de sélectivité en MPD en fonction de la concentration en acide est différente de celle présentée dans l'autre étude en fonction du temps de réaction (fig. 4), mais l'allure générale et la sélectivité extrapolée à taux de conversion nul, sont identiques.

On en déduit qu'en première analyse c'est effectivement le taux de conversion des réactifs qui règle la sélectivité en MPD, le rapport molaire F/MS et la concentration initiale en formol étant fixés.

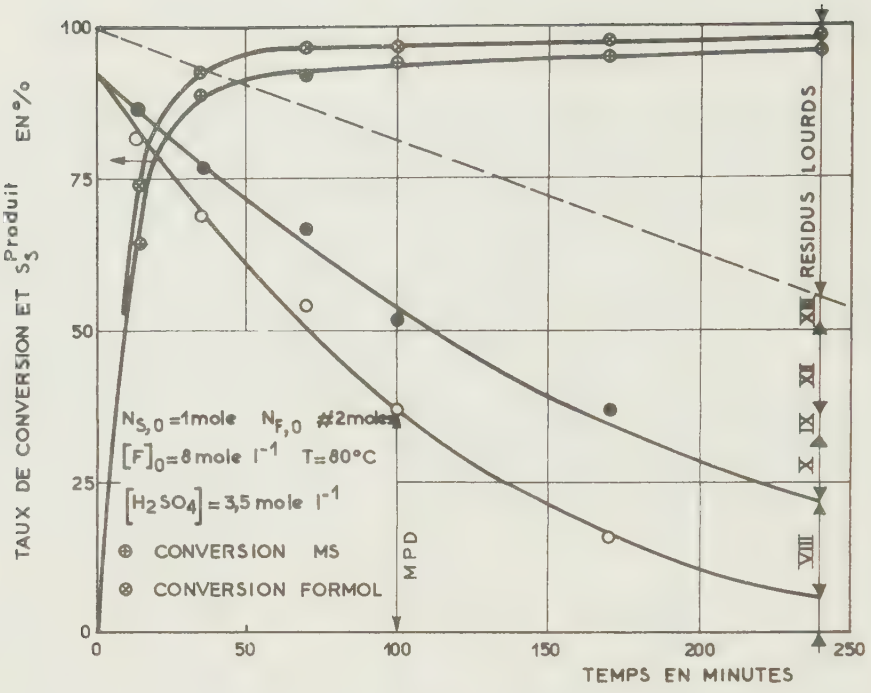

TAUX DE CONVERSION ET $S_S^{Produit}$ EN %
100
75
50
25
0
0
50
100
150
200
250
TEMPS EN MINUTES
$N_{S,0}$ =1mole $N_{F,0}$ #2moles
$[F]_0$=8 mole l^{-1} T=80°C
$[H_2SO_4]$ = 3,5 mole l^{-1}
⊕ CONVERSION MS
⊗ CONVERSION FORMOL
MPD
RESIDUS LOURDS
XII
XI
IX
X
VIII

Fig. 4.

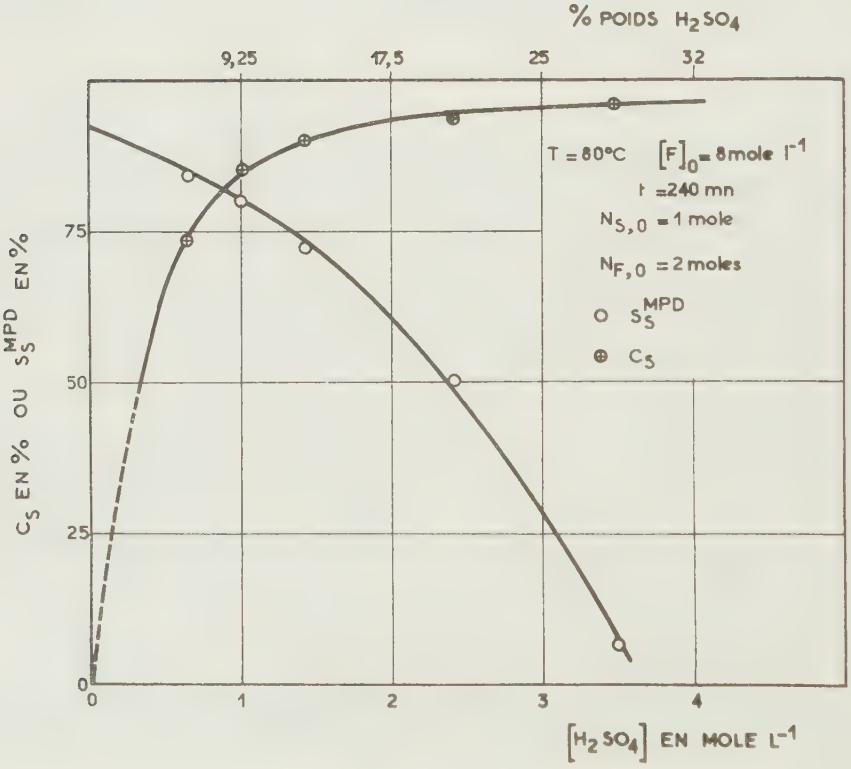

% POIDS H_2SO_4
9,25
17,5
25
32
C_S EN % OU S_S^{MPD} EN %
75
50
25
0
0
1
2
3
4
$[H_2SO_4]$ EN MOLE L^{-1}
T = 80°C $[F]_0$= 8mole l^{-1}
t =240 mn
$N_{S,0}$ = 1 mole
$N_{F,0}$ = 2 moles
○ S_S^{MPD}
⊕ C_S

Fig.5.

4-3.- SCHEMA REACTIONNEL DE L'INTERACTION MS + FORMOL. APPLICATIONS A L'ETUDE CINETIQUE.

Il résulte de l'ensemble des données expérimentales qui ont été présentées jusqu'à présent, qu'à partir de MS et de formol en solution aqueuse d'acide fort, il se forme :

- Par réactions parallèles le MPD principalement et un peu de produits secondaires parmi lesquels on a identifié l'alcool dioxannique et le pyrannodioxanne,
- Consécutivement à l'apparition du MPD, de nombreux produits complexes tels que le phényldihydropyranne (VIII), l'alcool dioxannique (X), le pyrannodioxanne (IX), l'éther du phénylbutène-3 ol (XII), l'éther-alcool (XIII) et des résidus lourds difficiles à caractériser.

Pour rendre compte de la formation de ces composés, on est conduit à attribuer le rôle de plaque tournante à un intermédiaire commun, le phényl-3 butène-3 ol-1 (VI), qui selon la richesse en formol du milieu évolue vers l'alcool dioxannique, les dérivés pyranniques ou les éthers. Le phényl-3 butène-3 ol-1 n'a pas été isolé dans les essais de réaction de PRINS sur le MS mais, outre qu'il permet d'expliquer l'apparition des différents produits, on a vérifié expérimentalement que, par interaction avec le formol en milieu acide, il fournit effectivement l'alcool dioxannique et le phényldihydropyranne à partir duquel se forme le pyrannodioxanne. L'alcool dioxannique et le pyrannodioxanne apparaissant au début de la réaction, on en déduit qu'ils proviennent en réalité du phényl-3 butène-3 ol-1 qui, pour une part au moins, prend naissance parallèlement au MPD au départ de MS et de formol. En fin de réaction, selon la teneur en formol du milieu, les différents produits secondaires se forment lentement en proportions variables à partir du MPD par l'intermédiaire de nouveau du phényl-3 butène-3 ol-1.

Par analogie avec ce qu'on observe dans la réaction de PRINS sur d'autres oléfines (16), on doit également envisager l'intervention du phényl-3 butanediol-1,3 (V) qui, bien qu'il n'ait pas été isolé dans le cas du MS peut jouer le rôle d'intermédiaire entre les réactifs et le MPD ou, en tout cas, se former parallèlement à celui-ci.

En résumé, on arrive au schéma présenté dans la planche II.

On note, de plus, qu'en raison de la présence, en faible proportion, du phényl-4 méthyl-4 hydroxyméthyl-5 dioxanne-1,3 (XI) dans l'alcool dioxannique (X) isolé, il faut admettre que le phényl-3 butène-3 ol-1 dont on vient de souligner le rôle dans le schéma réactionnel, est accompagné d'un peu de phényl-3 butène-2 ol-1, ce dont on peut voir une confirmation dans les résultats obtenus pour la réaction de PRINS sur le MS en milieu acétique (24).

Pour préciser davantage ce schéma et aborder l'étude du mécanisme réactionnel, il a fallu déterminer les caractéristiques cinétiques des diverses réactions. En fait, tant en milieu hétérogène qu'homogène, on s'est surtout attaché à l'étude cinétique de la réaction principale, c'est-à-dire la formation de MPD. On a toutefois déterminé en milieu hétérogène les vitesses de réaction de trois produits secondaires : le phényl-3 butène-3 ol-1, le phényldihydropyranne et le phényl-3 butanediol-1,3.

Les courbes de sélectivité en MPD en fonction du temps de séjour (fig. 4) ou de l'acidité de la solution aqueuse (fig. 5) montrent qu'on peut facilement réduire le système de réactions complexes étudié à la formation de MPD. En effet, le point de croisement des courbes de taux de conversion et de sélectivité en fonction du temps ou de l'acidité est, dans les deux cas, très voisin de 80 %, c'est-à-dire que pour des taux de conversion inférieurs à 80 % la sélectivité en MPD sera supérieure à cette valeur. Dans ces conditions l'étude cinétique est significative.

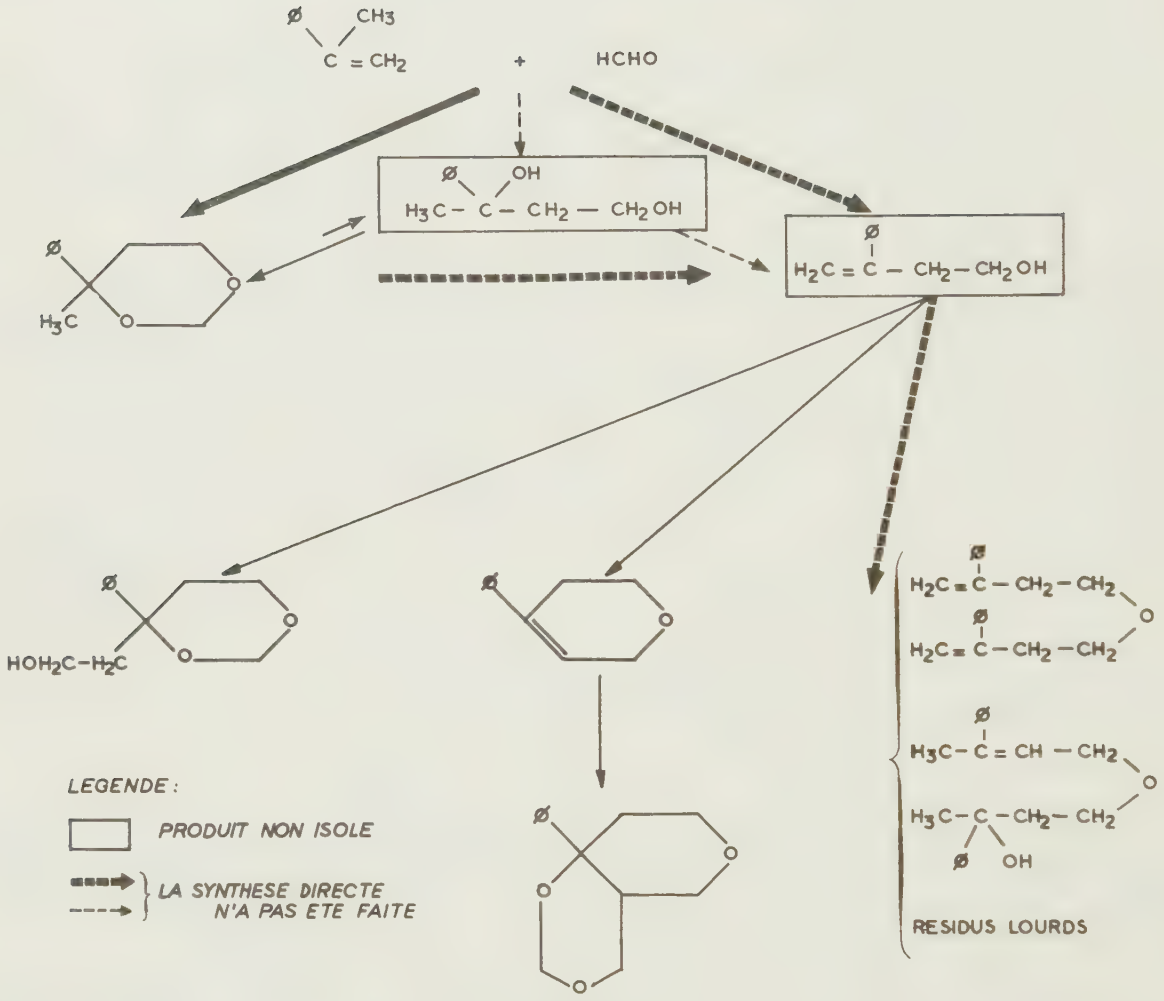


PLANCHE II

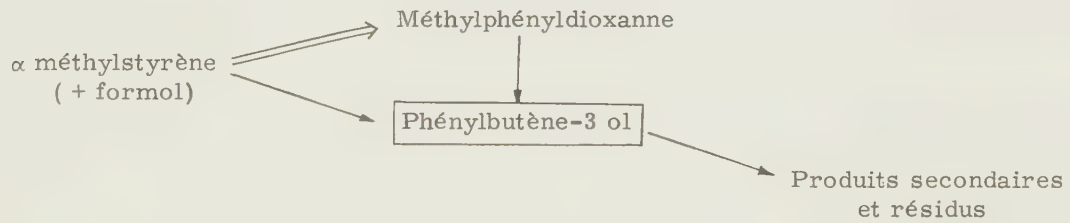
SCHEMA REACTIONNEL

5.- CINETIQUE EN MILIEU HETEROGENE

Les essais effectués à conversion variable en vue de préciser le schéma réactionnel ont montré que jusqu'à un taux d'avancement de l'ordre de 80 %, le méthylphényldioxanne ne donne lieu, de manière sensible, à aucune réaction subséquente.

Ces expériences ont été faites avec des réactifs en proportions stoechiométriques et des concentrations initiales de formol égales à 8 moles par litre environ, mais on conçoit facilement que les mêmes conclusions, quant à l'influence du taux d'avancement, restent valables dans un domaine expérimental plus large.

En effet, pour ce qui concerne la formation des produits secondaires et des résidus, la transformation du système peut être représentée par le schéma simplifié, déduit du schéma général présenté plus haut :



Comme l'indique l'étude descriptive et comme le confirmera plus loin une étude cinétique, le phénylbutène-3 ol se transforme en produits secondaires et résidus par des réactions rapides que l'on peut considérer comme instantanées en première approximation de telle sorte que sa vitesse de formation représente celle de l'ensemble des produits autres que le dioxanne. Cinétiquement, on peut donc considérer que les produits secondaires se forment par deux chemins concurrents, l'un direct, l'autre constitué de deux réactions consécutives et le fait qu'on puisse atteindre des taux de transformation de l'ordre de 80 % sans que la sélectivité en dioxanne diminue notablement, montre que la seconde des deux réactions consécutives considérées est relativement lente, dans les conditions choisies.

En ce qui concerne le partage des réactifs de départ entre le méthylphényldioxanne et le phénylbutène-3 ol, les résultats présentés à l'appui du schéma réactionnel montrent qu'il est peu influencé, ou pas du tout, par les concentrations des réactifs puisque la sélectivité en dioxanne ne varie presque pas entre 0 et 80 % d'avancement.

Au cours de l'étude cinétique qui va être décrite, il a été nécessaire de faire varier de manière importante les proportions relatives des deux réactifs . Compte tenu de ce qui précède, le seul effet qu'on puisse en attendre vis-à-vis des sélectivités est de modifier les vitesses relatives des deux étapes consécutives aboutissant au phénylbutène-3 ol. Qualitativement, on peut prévoir que la première étape, qui implique le formol comme réactif, sera

favorisée par une augmentation de concentration de celui-ci alors que la seconde, qui est stoechiométriquement monomoléculaire, y sera vraisemblablement insensible. Une augmentation de la proportion relative de formol par rapport à l'α méthylstyrène aura donc pour effet d'accroître la sélectivité à taux de conversion donné de ce dernier. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsqu'on opère avec un grand excès d'oléfine, la seconde étape ne peut prendre une importance exagérée du fait que la transformation de l'α méthylstyrène se trouve limitée par la quantité de formol mise en œuvre et on peut s'attendre de nouveau à obtenir de bonnes sélectivités jusqu'à une conversion élevée, comptée par rapport au réactif utilisé par défaut, c'est-à-dire le formol.

L'étude cinétique a confirmé ces conclusions et la cohérence des résultats est très satisfaisante si on limite le taux de conversion à 80 ou 90 % selon les proportions des réactifs.

Une autre réaction, l'hydratation de l'α méthylstyrène en diméthylphénylcarbinol risque cependant de prendre de l'importance, en particulier à faible concentration de formol. Pour des raisons qui s'éclaireront dans la suite, elle n'intervient pratiquement pas en milieu hétérogène mais il faut, par contre, en tenir compte en milieu homogène.

5-1.- DEFINITIONS ET NOTATIONS UTILISEES DANS LES ETUDES CINETIQUES.

Avant d'aborder les études cinétiques en milieu pseudo-homogène, il est utile, pour faciliter la lecture de préciser les définitions des variables et paramètres utilisés et de fixer le système de notations.

D'une façon générale, dans les notations qui suivent, les lettres majuscules se rapportent aux constituants très solubles dans l'une des phases et les lettres minuscules ont trait aux mêmes constituants peu solubles dans la phase en équilibre.

S	α méthylstyrène en phase organique
s	α méthylstyrène en phase aqueuse
F	formol en phase aqueuse
f	formol en phase organique
N	nombre total de molécules en phase aqueuse
N_S	nombre total de molécules d'une espèce S dans la phase où elle est très soluble
n_S	nombre total de molécules d'une espèce S dans la phase où elle est peu soluble
V	volume de phase aqueuse en litres
V'	volume de phase organique en litres
[ ]	concentration molaire en mole l^{-1}
X et x	fractions molaires
ε	coefficient d'extinction molaire en $mole^{-1}$ $l\ cm^{-1}$
D	densité optique
t	temps en minutes.

Les indices o et ∞ se rapportent respectivement au temps initial et infini et l'indice e à l'équilibre. En l'absence d'indice les symboles sont considérés au temps t.

β_S coefficient de la loi de HENRY qui relie les fractions molaires de l'espèce S dans chacune des phases en équilibre.

γ coefficient stoechiométrique vrai qui relie les consommations molaires totales de formol et d'α méthylstyrène :

$$\gamma = \frac{d N_F + d n_F}{d N_S + d n_S} \qquad [4]$$

Dans le présent travail n_F et n_S sont en général très petits et, par conséquent, négligeables par rapport à N_F et N_S respectivement, si bien que l'expression (4) se simplifie :

$$\gamma = \frac{d N_F}{d N_S} \qquad [5]$$

Selon les cas, on considérera également la valeur globale de γ définie par $\Delta N_F / \Delta N_S$.

φ : coefficient de contraction de la phase aqueuse défini par la relation :

$$V = V_o \left[1 - \varphi \left([F]_o - [F]\right)\right]$$

c'est-à-dire :

$$\varphi = \frac{V_o - V}{V_o \left([F]_o - [F]\right)} \qquad [6]$$

φ est exprimé en mole $^{-1}$ l.

v_F vitesse spécifique pour l'espèce F en mole l^{-1} mn $^{-1}$. C'est le quotient de la vitesse totale :

$$- \frac{d N_F + d n_F}{dt}$$

par le volume de phase aqueuse V.

Comme n_F est négligeable par rapport à N_F on a en bonne approximation :

$$v_F = - \frac{1}{V} \frac{d N_F}{dt} \qquad [7]$$

Entre la vitesse spécifique du formol et de l'α méthylstyrène on a la relation :

$$\gamma = \frac{v_F}{v_S} \qquad [8]$$

k_F constante de vitesse mesurée pour l'espèce F

$\vec{k}$ et $\overleftarrow{k}$ constantes de vitesse directe et inverse dans le cas d'un équilibre

K constante d'équilibre.

5-2.- ETUDE CINETIQUE DE LA FORMATION DU METHYL-4 PHENYL-4 DIOXANNE-1,3

Il serait nécessaire, en principe, d'examiner tout d'abord les caractéristiques thermodynamiques de la réaction de PRINS dans le cas de l'α méthylstyrène. En réalité, on ne dispose pas de données suffisantes pour aboutir à des conclusions fermes et, au surplus, le problème serait particulièrement difficile à résoudre, du fait que la réaction a lieu en phase liquide et met en jeu, entre autres, des processus d'hydratation et des équilibres acide-base. On sait que la fixation du formol sur une oléfine par réaction de PRINS est exothermique et on peut présumer à coup sûr qu'elle s'accompagne d'une diminution d'entropie, puisqu'il s'agit d'une condensation de plusieurs molécules avec, en outre, formation d'un cycle : elle est dont théoriquement équilibrée. Mais on sait aussi qu'expérimentalement la réaction peut être considérée comme complète dans les conditions opératoires utilisées et, dans le cas de l'α méthylstyrène, cette conclusion ne s'est jamais trouvée en défaut.

Comme l'ont montré de nombreux travaux antérieurs, la réaction est provoquée par la présence d'acides, généralement d'acides forts tels que l'acide perchlorique, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. Au cours des différents essais, on n'a jamais constaté de consommation significative de l'acide mis en œuvre. Il s'agit donc d'une catalyse acide classique et il va de soi que les formes actives intermédiaires qui interviennent dans la transformation sont du type ionique.

5-21.- Localisation de la réaction. Influence de l'agitation.

Lorsqu'on met en présence de la solution aqueuse acide de formol un excès d'α méthylstyrène, les réactifs et le catalyseur se partagent entre deux phases très légèrement miscibles, une phase aqueuse et une phase organique, et la réaction peut avoir lieu dans l'une ou l'autre des phases, dans les deux ou à l'interface. Quel que soit le cas, il est indispensable d'agiter le système réactionnel afin de mettre les réactifs en contact. Si la réaction avait lieu à l'interface des phases, on constaterait que la vitesse de la transformation reste constamment dépendante de la violence de l'agitation et du système employé pour la provoquer. Par contre, si la réaction a lieu dans les phases, on doit pouvoir déterminer un seuil d'agitation au-delà duquel les processus physiques de dissolution étant suffisamment rapides et les équilibres physiques pouvant être considérés comme constamment établis, la vitesse de transformation est régie uniquement par celle des processus chimiques et devient, par conséquent, indépendante de l'agitation.

Expérimentalement, on constate tout d'abord que la concentration de formol en phase aqueuse n'évolue pas lorsque l'agitation est nulle. On observe par ailleurs, dans l'appareillage utilisé, qu'au-delà d'une vitesse de rotation de l'agitateur de mille tours par minute environ, l'ensemble des deux phases présente toujours le même aspect uniforme blanc laiteux qui correspond à une très fine émulsion de la phase organique dans la phase aqueuse.

Pour des vitesses de rotation de l'agitateur supérieures à mille tours par minute, l'évolution en fonction du temps du même mélange de réactifs et de catalyseur à la même

température est identique, comme le montrent les courbes de la figure 6 relatives à 1 400 et 1 800 tours par minute ; on voit en effet que les courbes de concentration en formol et de nombre de moles d'α méthylstyrène en fonction du temps se superposent deux à deux aux erreurs d'expérience près.

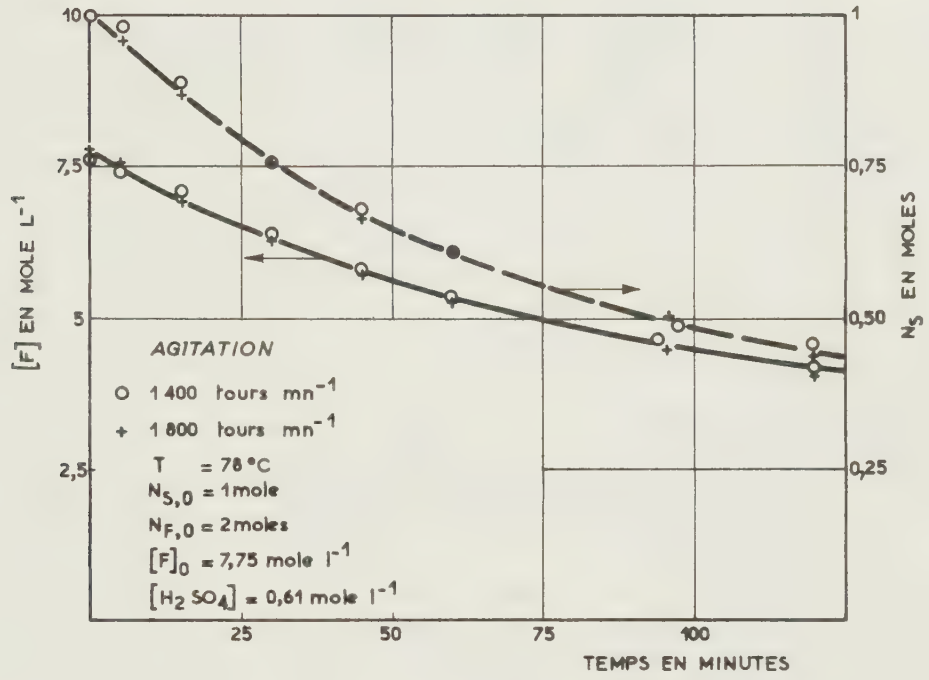


Fig. 6.

Dans les conditions opératoires utilisées, il apparaît donc que la réaction a lieu non pas à l'interface mais dans l'une des phases, qui reste à préciser, ou dans les deux.

Il faut noter cependant dès maintenant que ces expériences ont été faites dans des conditions d'acidité assez faible, c'est-à-dire telles que la vitesse des processus chimiques ne soit pas très grande ; pour des températures plus élevées ou des concentrations en acide plus grandes, on ne peut affirmer à priori que le phénomène mesuré sera bien le processus chimique. C'est pourquoi on a pris la précaution de réaliser des vitesses d'agitation supérieures à 1 800 tr/mn et généralement de 2 000 à 2 500 tr/mn. On verra plus loin que l'influence de la température se traduit par un incrément thermique qui, pour deux acidités différentes, 0,5 et 2,2 mole l^{-1} d'acide sulfurique, est égal à 22,5 kilocalories par mole ; par son ordre de grandeur, cette valeur est caractéristique d'une réaction chimique et non d'un processus physique ou d'une combinaison des deux. On est donc assuré, dans les conditions choisies, de mesurer l'évolution de la transformation chimique.

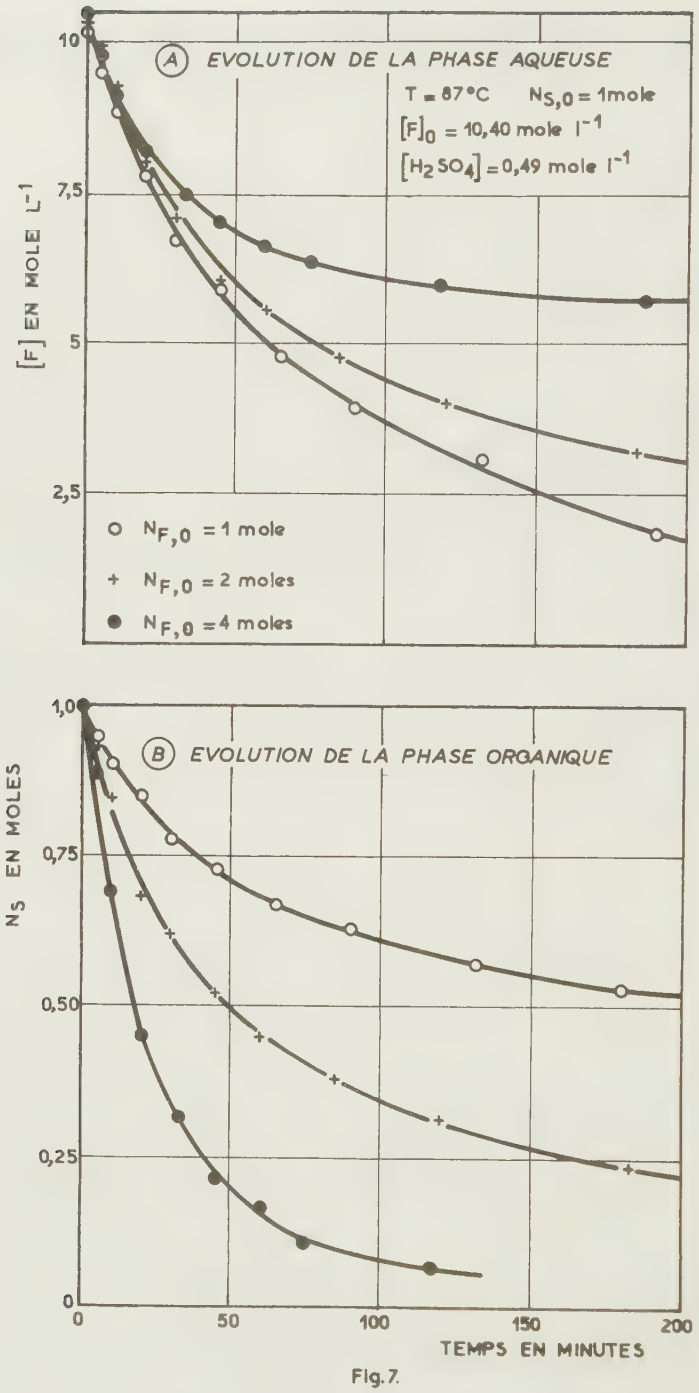

A EVOLUTION DE LA PHASE AQUEUSE
T = 87°C $N_{S,0}$ = 1mole
$[F]_0$ = 10,40 mole l^{-1}
$[H_2SO_4]$ = 0,49 mole l^{-1}
[F] EN MOLE L^{-1}
10
7,5
5
2,5
$N_{F,0}$ = 1 mole
$N_{F,0}$ = 2 moles
$N_{F,0}$ = 4 moles
B EVOLUTION DE LA PHASE ORGANIQUE
N_S EN MOLES
1,0
0,75
0,50
0,25
0
0
50
100
150
200
TEMPS EN MINUTES

Fig. 7.

Pour déterminer la phase où se déroule la réaction, on a effectué une série d'expériences dans des conditions identiques de concentrations et de température, en modifiant uniquement les volumes relatifs des deux phases. Si la réaction a lieu dans une seule des phases, on doit constater que la vitesse spécifique relative à la phase considérée, c'est-à-dire le nombre de moles transformées par unité de temps, ramené à l'unité de volume de la phase, est constant, toutes conditions égales par ailleurs.

Les figures 7 a et 7 b représentent l'évolution au cours du temps de la concentration de formol en phase aqueuse et du nombre de moles d'α méthylstyrène pour trois essais effectués à partir d'une même quantité d'α méthylstyrène (phase organique) et de quantités variables d'une solution aqueuse de concentration constante en formol et en catalyseur. Les valeurs initiales mesurées en traçant les tangentes aux courbes au temps 0 sont reportées dans le tableau XIV ainsi que les vitesses spécifiques v et v' calculées respectivement par rapport à la phase aqueuse et à la phase organique et le rapport molaire γ_0 des consommations de formol et d'α méthylstyrène. En raison d'une contraction de volume de la phase aqueuse due à la disparition du formol consommé, la vitesse spécifique initiale $v_{F,o}$ est donnée par la pente initiale $(d[F]/dt)_o$ affectée d'un coefficient correctif qui ne dépend que de la concentration initiale en formol (relation [13]) et qui est donc constant pour les trois expériences envisagées. La même remarque s'applique évidemment à la vitesse $v'_{F,o}$ puisque la phase organique se dilate mais pour les conclusions qui vont suivre il n'est pas nécessaire d'en tenir compte.

Au vu du tableau suivant il n'y a aucun doute que la réaction a lieu en phase aqueuse exclusivement puisque les vitesses spécifiques $v_{S,o}$ et $v_{F,o}$ restent pratiquement constantes dans les limites des erreurs d'expérience et de construction des tangentes aux courbes, alors que $v'_{S,o}$ et $v'_{F,o}$ subissent une variation relative considérable.

Tableau XIV

LOCALISATION DE LA REACTION

T = 87 °C $\quad [F]_o$ = 10,4 mole l^{-1} $\quad [H_2SO_4]$ = 0,49 mole l^{-1}

N° de l'essai	V_o (1)	$-(\frac{dN_S}{dt})_o \cdot 10^2$ mole mn^{-1} mn^{-1}	$(\frac{d[F]}{dt})_o \cdot 10^2$ mole l^{-1} mn^{-1}	$v_{S,o} \cdot 10^2$ mole l^{-1} mn^{-1}	$v^*_{F,o} \cdot 10^2$ mole l^{-1} mn^{-1}	$v'_{S,o} \cdot 10^2$ mole l^{-1} mn^{-1}	$v'_{F,o} \cdot 10^2$ mole l^{-1} mn^{-1}	γ_0
10	0,380	3,76	15,4	9,90	19,3	28,7	55,7	1,95
11	0,190	1,84	14,1	9,70	17,6	14,1	25,6	1,82
9	0,095	1,01	14,5	10,60	18,1	7,7	13,2	1,71

(*) $v_{F,o} = -1,25 \, (\frac{d[F]}{dt})_o$ (voir relation 13)

On notera à propos du coefficient γ_0 que les valeurs obtenues, qui sont égales à 1,85 environ, correspondent assez bien à la stoechiométrie de la réaction de formation du MPD. Les valeurs mesurées en cours de réaction pour les essais 10, 11 et 9 considérés, sont respectivement : 2,05, 1,90, et 1,85.

Il est naturel d'admettre que les réactions secondaires très analogues par nature à la condensation du formol et de l'α méthylstyrène, sont également localisées en phase aqueuse. On l'a cependant vérifié, pour les réactions n'impliquant pas le formol tout au moins, en prélevant une partie de la phase organique de l'expérience représentée par la courbe 3 de la figure 2 après 35 minutes de réaction, soit sensiblement à l'instant où la quantité de méthyldioxanne formé est maximale et en contrôlant son évolution ultérieure éventuelle en l'absence de phase aqueuse. Après 200 minutes d'agitation à 80 °C, on a mesuré un indice de brome de 17, identique à celui de la phase organique non soumise à ce traitement ; le pourcentage en poids de dioxanne est également identique (70 %).

5-22.- Formes de l'équation de vitesse

Si la réaction répond à des ordres p et q respectivement par rapport au formol et à l'α méthylstyrène, sa vitesse mesurée par rapport à ce dernier s'écrit :

$$v_S = -\frac{1}{V}\,\frac{dN_S}{dt} = k_S\,[F]^p\,[s]^q \qquad [9]$$

V étant le volume de la phase où se déroule la réaction, c'est-à-dire celui de la phase aqueuse, les concentrations de formol $[F]$ et d'α méthylstyrène $[s]$ étant mesurées dans cette même phase. N_S est le nombre total de moles d'α méthylstyrène présentes à l'instant considéré, soit, en pratique, le nombre de celles qui se trouvent en phase organique.

La constante de vitesse k_S est relative à une concentration donnée de l'acide et reste fonction de celle-ci.

Une première complication provient du fait que le volume de la phase aqueuse varie à cause de la consommation du formol. Cette variation étant modérée (25 % environ au maximum et beaucoup moins dans la plupart des expériences), on peut la représenter par une équation linéaire :

$$V = V_o\left[1 - \varphi\left([F]_o - [F]\right)\right] \qquad [10]$$

$[F]_o$ et $[F]$ étant les concentrations de formol au temps 0 et au temps considéré ; V_o et V étant les volumes de la phase aqueuse correspondants et φ un coefficient de contraction.

Lorsqu'on suit la réaction par mesure de l'indice de brome de la phase organique, c'est-à-dire par la variation du nombre total de moles d'α méthylstyrène N_S, le résultat obtenu directement est $N_S = f(t)$ et on en tire $-dN_S/dt$. Pour obtenir la vitesse spécifique v_S il faut donc, en principe, calculer :

$$v_S = -\frac{1}{V}\,\frac{dN_S}{dt} = -\frac{1}{1 - \varphi\left([F]_o - [F]\right)}\,\frac{dN_S}{V_o\,dt} \qquad [11]$$

Quand la réaction est suivie par dosage du formol en phase aqueuse, l'expression de la vitesse prend une forme légèrement différente du fait que la variable indicatrice n'est plus un nombre de moles mais une concentration affectée directement par la variation de volume.

On a en effet :

$$-\frac{d\,[F]}{dt} = -\frac{d}{dt}\left(\frac{N_F}{V}\right) = -\frac{1}{V}\frac{dN_F}{dt} + \frac{N_F}{V^2}\frac{dV}{dt}$$

$$= v_F + [F]\frac{d\ln V}{dt} \qquad [12]$$

Compte tenu que la correction de volume est assez petite, on a d'autre part :

$$\frac{d\ln V}{dt} = \frac{d}{dt}\ln V_o\left[1 - \varphi\left([F]_o - [F]\right)\right] = \varphi\frac{d\,[F]}{dt}$$

et par conséquent :

$$v_F = -\left[1 + \varphi\left([F]\frac{d\,[F]}{dt}\right)\right] = k_F\,[F]^p\,[s]^q \qquad [13]$$

En raison de la définition de v_F et de v_S, les constantes k_F et k_S sont entre elles dans le rapport γ des consommations de formol et d'α méthylstyrène qu'impose la stoechiométrie réelle de la réaction, soit sensiblement 1,95, comme on l'a indiqué plus haut.

La détermination du coefficient de contraction peut être faite directement en réalisant des solutions de formol de concentrations différentes et contenant des quantités d'acide sulfurique analogues à celles qui sont mises en œuvre dans les essais chimiques. Les résultats sont portés dans le tableau XV qui permet de calculer $\varphi = 0,025$ mole^{-1} l.

Une autre complication, liée à la diminution de concentration du formol en phase aqueuse, naît de la variation d'acidité qui en résulte. En effet, la diminution de volume de la phase aqueuse a pour résultat d'une part une augmentation de la concentration en acide sulfurique puisque la quantité totale de celui-ci reste constante, et, d'autre part, une modification de la nature du milieu. D'après un travail antérieur (40) portant sur la dépolymérisation du trioxanne, il semble que la diminution de concentration du formol provoque une diminution de l'acidité du milieu et, par conséquent, tend à compenser plus ou moins l'augmentation de concentration de l'acide. En tout état de cause, lorsque le formol est employé en concentration modérée, jusque 4 moles par litre, ces deux effets sont faibles et n'ont pas de répercussions sensibles sur la constante de vitesse.

Enfin, pour l'exploitation des équations de vitesse, il est nécessaire en principe de connaître les concentrations des réactifs en phase aqueuse. Pour le formol, cela ne présente pas de difficulté, mais il n'en est pas de même pour l'α méthylstyrène qui est très peu soluble dans l'eau. On est alors conduit à s'adresser à la loi de HENRY pour relier la quantité d'hydrocarbure dissous dans l'eau à celle qui est présente en phase organique et qui est plus directement accessible.

Si x_S et X_S sont respectivement les fractions molaires d'α méthylstyrène en phase aqueuse et en phase organique, la loi de HENRY permet d'écrire :

$$x_S = \beta_S X_S \qquad [14]$$

équation qui n'est en principe valable que si les solutions sont idéales, ce qu'on supposera en première approximation.

Tableau XV

DETERMINATION DU COEFFICIENT DE CONTRACTION

H_2SO_4 : 48 g

H_2O : 740 g

[F] en mole l^{-1}	$[H_2SO_4]$ en mole l^{-1}	d_4^{20}	V (1)	φ en mole $^{-1}$ l
10,4	0,490	1,100	1,000	
8,0	0,525	1,085	0,931	0,029
6,0	0,546	1,071	0,895	0,024
4,0	0,581	1,058	0,842	0,025
2,3	0,604	1,045	0,810	0,023
φ moyen = 0,025				

H_2SO_4 : 215 g

H_2O : 682 g

[F] en mole l^{-1}	$[H_2SO_4]$ en mole l^{-1}	d_4^{20}	V (1)	φ en mole^{-1} l
9,40	2,30	1,189	1,000	
7,14	2,40	1,177	0,940	0,027
5,75	2,54	1,169	0,906	0,028
4,50	2,63	1,164	0,875	0,025
2,58	2,73	1,153	0,841	0,023
φ moyen = 0,026				

L'expression de x_S en fonction du nombre de moles d'α méthylstyrène en phase aqueuse n_S et du nombre de moles N des autres substances dans la même phase est :

$$x_S = \frac{n_S}{n_S + N}$$

et, puisque n_S est très petit devant N :

$$x_S = \frac{n_S}{N}$$

On peut donc écrire :

$$[s] = \frac{n_S}{V} = \frac{N x_S}{V} = \frac{N}{V} \beta_S X_S = \beta X_S$$

avec :

$$\beta = \frac{N}{V} \beta S \qquad [15]$$

et il vient finalement les expressions :

$$v_S = - \frac{1}{1 - \varphi \left([F]_o - [F] \right)} \frac{d N_S}{V_o dt} = k_S \beta^q [F]^p X_S^q = k'_S [F]^p X_S^q \qquad [16]$$

$$v_F = - \left(1 + \varphi [F]\right) \frac{d [F]}{dt} = k_F \beta^q [F]^p X_S^q = k'_F [F]^p X_S^q \qquad [17]$$

où les constantes de vitesse sont liées par les égalités :

$$k'_F = k_F \beta^q = \gamma k'_S = \gamma k_S \beta^q \qquad [18]$$

Pour l'utilisation de l'expression [16] en cinétique courante, on peut noter que la quasi-totalité des produits passant en phase organique et l'α méthylstyrène donnant la plupart de ces produits mole pour mole, le nombre de moles de la phase organique reste sensiblement constant :

$$N_S = N_{S,o} X_S$$

et :

$$d N_S = N_{S,o} d X_S$$

Cette égalité ne tombe en défaut que lorsqu'il se forme des produits tels que les éthers-oxydes signalés plus haut, c'est-à-dire en fin de transformation et, tant que la conversion reste modérée (inférieure à 80 %), l'expression [16] peut être utilisée sous la forme :

$$v_S = - \frac{1}{1 - \varphi \left([F]_o - [F] \right)} \frac{N_{S,o}}{V_o} \frac{d X_S}{dt} = k'_S [F]^p [X_S]^q \qquad [16']$$

(conversion modérée)

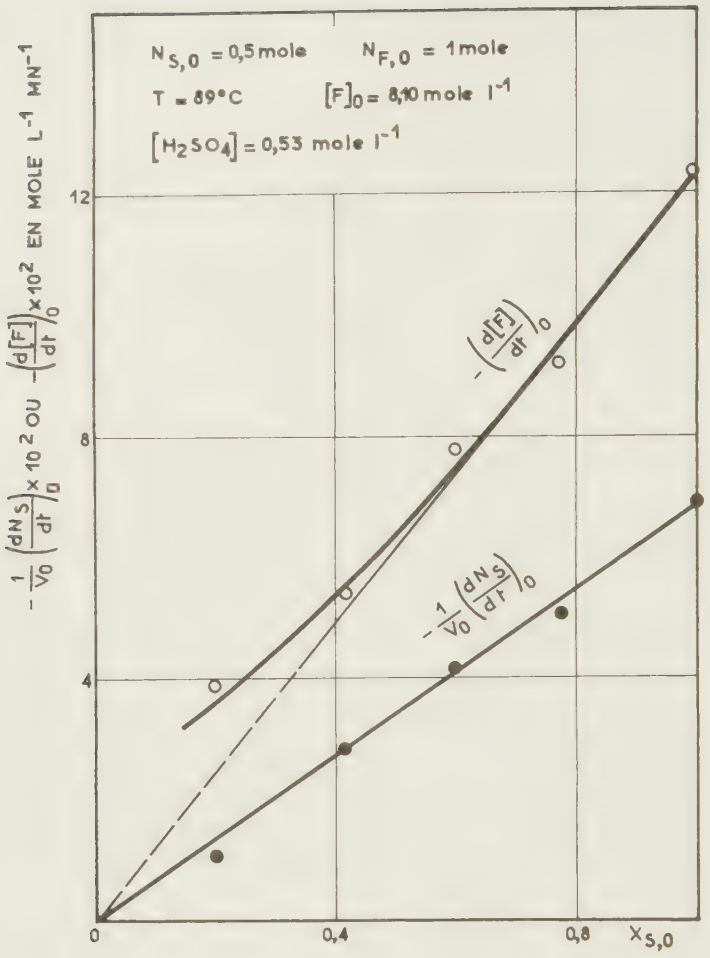

$N_{S,0}$ = 0,5 mole $N_{F,0}$ = 1 mole
T = 89°C $[F]_0$ = 8,10 mole l^{-1}
$[H_2SO_4]$ = 0,53 mole l^{-1}
$-\frac{1}{V_0}\left(\frac{dN_S}{dt}\right)_0 \times 10^2$ OU $-\left(\frac{d[F]}{dt}\right)_0 \times 10^2$ EN MOLE L^{-1} MN^{-1}
$-\left(\frac{d[F]}{dt}\right)_0$
$-\frac{1}{V_0}\left(\frac{dN_S}{dt}\right)_0$
12
8
4
0
0,4
0,8
$X_{S,0}$

Fig.8.

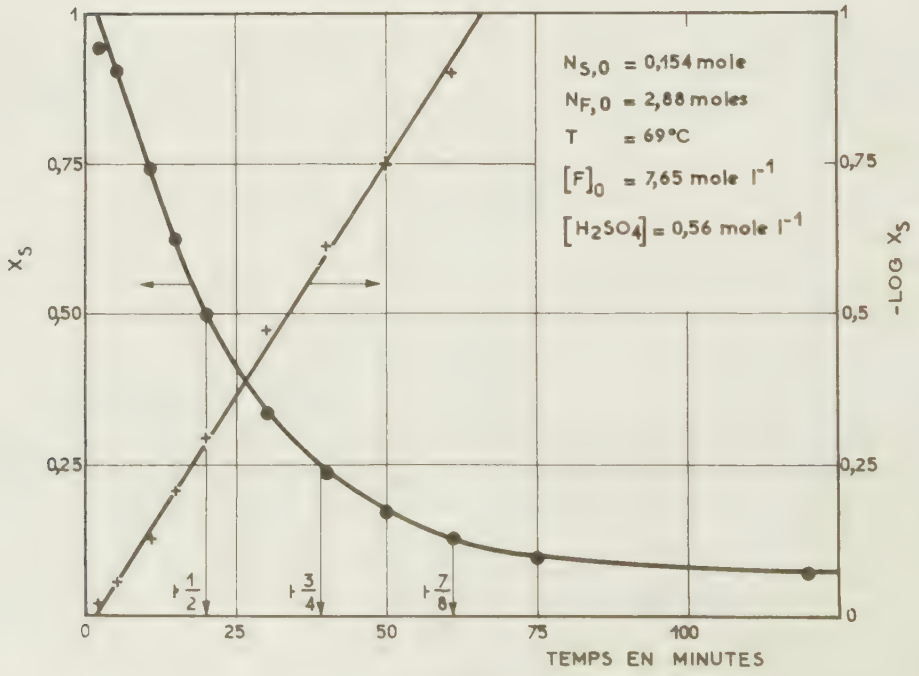

$N_{S,0}$ = 0,154 mole
$N_{F,0}$ = 2,88 moles
T = 69°C
$[F]_0$ = 7,65 mole l^{-1}
$[H_2SO_4]$ = 0,56 mole l^{-1}
X_S
-LOG X_S
1
0,75
0,50
0,25
0
$\frac{1}{2}$
$\frac{3}{4}$
$\frac{7}{8}$
25
50
75
100
TEMPS EN MINUTES

Fig. 9.

L'introduction du coefficient β dans les équations amène une nouvelle difficulté. En effet, si, compte tenu de la valeur du coefficient de contraction φ, on constate que le rapport N/V reste sensiblement constant au cours d'un même essai et égal à N_o/V_o, il n'en est pas de même du coefficient de HENRY β_S qui dépend fortement de la nature du milieu aqueux et principalement de sa concentration en formol.

5-23.- Ordre par rapport à l'α méthylstyrène

a) Cinétique initiale

Pour déterminer l'ordre initial par rapport à l'α méthylstyrène, on a effectué une série d'expériences dans lesquelles on a fait varier X_S en maintenant constants tous les autres paramètres de la réaction, c'est-à-dire les concentrations de formol, d'acide en phase aqueuse, et par conséquent aussi le coefficient β, et le volume de la phase aqueuse, donc la quantité totale de formol, ainsi que la quantité d'α méthylstyrène. Le rapport de ces deux dernières en moles a été pris égal à 2. La variation de X_S a été obtenue en diluant la phase organique avec du méthylphényldioxanne pour se rapprocher le plus possible des conditions qui s'établissent au cours d'une réaction qu'on laisse évoluer.

Les vitesses initiales déterminées par les tangentes à l'origine des courbes de N_S et de $[F]$ en fonction du temps, sont reportées graphiquement dans la figure 8 sous la forme

$$-\frac{1}{V_o}\left(\frac{dN_S}{dt}\right)_o \text{ et } -\left(\frac{d[F]}{dt}\right)_o$$

en fonction de la fraction molaire initiale $X_{S,o}$.

En se reportant à l'équation [16], avec $[F] = [F]_o$, on voit que le premier de ces graphiques représente effectivement la vitesse spécifique $v_{S,o}$ tandis que le second, d'après l'expression [17], représente $V_{F,o}/1 + \varphi[F]_o$.

Le premier graphique est une droite passant par l'origine, ce qui montre que la réaction répond à un ordre initial 1 par rapport à l'α méthylstyrène. Le second graphique ne conduit à la même conclusion que si l'on se limite aux fractions molaires initiales d'α méthylstyrène supérieures à 0,4. Ceci est dû au fait que, le diluant étant le méthylphényldioxanne, produit primaire de la réaction, les essais à faible fraction molaire d'α méthylstyrène simulent des taux de conversion élevés de ce dernier : le formol n'est alors plus consommé par rapport à son coréactif dans les proportions que demande la réaction de PRINS car il se combine également aux produits primaires de décomposition du dioxanne (VI et VIII, voir planche I), pour donner naissance à des produits lourds (IX et X).

On trouve une confirmation de ce qui précède en faisant réagir le méthylphényldioxanne seul avec la solution aqueuse acide de formol ($X_{S,o} = 0$) ; on observe alors que le formol est consommé de façon notable en l'absence d'α méthylstyrène.

Une manière équivalente de voir la question est de considérer le rapport molaire γ des consommations de formol et d'oléfine dont on peut, à partir du schéma réactionnel proposé plus haut, prévoir qualitativement l'évolution à mesure de l'avancement de la réaction, ou ce

qui revient sensiblement au même, à mesure que l'α méthylstyrène est dilué par son dioxanne dans les expériences précédentes.

En effet, alors que γ doit être de l'ordre de 2 au début de la réaction, puisqu'il se forme sélectivement du méthylphényldioxanne, on doit voir sa valeur croître progressivement lorsque ce dernier, devenu prépondérant en phase organique, se combine au formol pour donner les produits secondaires.

C'est l'évolution qui vient d'être décrite que l'on observe sur la figure 8. On voit en effet qu'en allant vers les grandes fractions molaires d'α méthylstyrène, la courbe de $-(d[F]/dt)_o$ en fonction de $X_{S,o}$ tend vers une droite passant par l'origine. Le rapport est égal à $v_{F,o}/v_{S,o}$ c'est-à-dire, en raison des expressions [16] et [17], à :

$$(1 + \varphi [F]_o) \; V_o \; (d[F]/dN_S)$$

soit encore au rapport des pentes des droites multiplié par :

$$1 + \varphi [F]_o = 1 + 0{,}025 \cdot 8{,}1 = 1{,}20$$

On trouve ainsi $\gamma = 2{,}18$ pour les grandes valeurs de la fraction molaire initiale d'oléfine et des valeurs progressivement croissantes lorsque cette dernière diminue en faveur de celle du dioxanne.

Tous ces résultats sont cohérents avec ceux que l'on a déjà obtenus par l'étude de l'influence de l'acidité et du temps de séjour sur la répartition des produits de réaction. Pour l'étude cinétique, il en ressort également que le formol ne peut servir de réactif indicateur pour la vitesse de la réaction principale, lorsque la fraction molaire d'α méthylstyrène en phase organique, comparée à celle du méthylphényldioxanne, est trop faible.

b) Cinétique courante.

Pour isoler l'ordre par rapport à l'α méthylstyrène, il faut opérer avec un grand excès de formol par rapport à l'oléfine, de façon à ce que la fraction molaire de cette dernière soit en bonne approximation la seule variable du système.

Dans ces conditions, on utilise l'expression [16] en tenant compte que la variation de concentration de formol est très faible :

$$v_S = - \frac{N_{S,o}}{V_o} \frac{dX_S}{dt} = k''_S \; X_S^q \quad \text{avec} \quad k''_S = k_S \; \beta^q \; [F]_o^p \qquad [19]$$

Si, comme le suggère le résultat obtenu en cinétique initiale, l'ordre courant par rapport à l'α méthylstyrène est égal à 1, on peut intégrer l'expression précédente puisque, le milieu aqueux restant constant dans toutes ses propriétés, k''_S est effectivement une constante :

$$k''_S \frac{V_o}{N_{S,o}} t = \ln \frac{X_{S,o}}{X_S}$$

et comme $X_{S,o} = 1$:

$$k''_S \frac{V_o}{N_{S,o}} t = -2,303 \log X_S \qquad [20]$$

Les résultats d'une expérience effectuée avec un rapport molaire initial $N_{F,o}/N_{S,o} = 18,7$ sont représentés par la figure 9.

On remarque que, par extrapolation jusqu'à $X_{S,o} = 1$, la courbe ne passe pas par le temps 0. Cela résulte du fait que celui-ci est pris au moment où débute l'agitation : il faut en effet un certain délai pour que le régime de dispersion de l'α méthylstyrène dans la phase soit établi, délai d'autant plus important ici que le volume de la phase aqueuse représente 95 % du volume total et celui de la phase organique 5% seulement. Dans l'expérience considérée, il faut environ deux minutes pour que l'émulsion atteigne son état stationnaire.

Le graphique montre que les temps de demi-réaction successifs : 18, 19 et 22 minutes, sont sensiblement constants, comme l'exige un ordre 1. Le graphique de log X_S en fonction du temps est, de son côté, une bonne droite jusqu'à un taux d'avancement de 90 % environ.

En conclusion, l'ordre de la réaction par rapport à l'α méthylstyrène est égal à 1, tant en cinétique initiale qu'en cinétique courante.

5-24.- Influence de la concentration de formol

Expérimentalement, on peut étudier l'influence de la concentration en formol dans un large domaine, de 1 à 10 mole l^{-1}, mais cette étude ne peut avoir qu'un caractère formel pour les raisons suivantes :

- Le formol a, en phase aqueuse, un comportement très particulier qui sera considéré en détail après l'étude cinétique en phase homogène. Il suffit de mentionner ici qu'il donne lieu à de nombreux équilibres qui s'établissent entre ses diverses formes hydratées $(HCHO)_n$ H_2O, n étant compris entre 1 et 4 dans les conditions utilisées.
- La variation de concentration envisagée entraîne un changement de milieu qui peut se traduire par une variation d'acidité, même si l'on maintient constante la concentration de l'acide minéral fort.
- Dans le cas de l'étude avec deux phases liquides, la même variation de milieu provoque, comme on le verra plus loin, un changement notable du coefficient de HENRY β_S et du coefficient composite β qui en dérive.

En termes de cinétique et en considérant l'équation de vitesse [17] :

$$v_F = -(1 + \varphi[F]) \frac{d[F]}{dt} = k_F \beta X_S [F]^p \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{N}{V} \beta_S$$

les considérations ci-dessus se traduisent de la manière suivante :

- On peut prendre formellement pour concentration [F] de formol aqueux la concentration totale dosée, mais les conclusions de l'étude n'auront pas de valeur fondamentale directe.

- La constante de vitesse k_F qui ne dépend en principe que de la température et de l'acidité du milieu ne restera pas réellement constante puisque le milieu change.
- Le coefficient β_S et par conséquent β restent fonctions de la concentration en formol.

Pour dépouiller complètement les résultats expérimentaux, il faudrait disposer de renseignements beaucoup plus complets que ceux qu'on possède actuellement sur le comportement du formol en milieu aqueux et sur la solubilité de l'α méthylstyrène. On verra dans la discussion générale qu'on peut affiner dans une certaine mesure les conclusions de la section qui suit, mais on peut noter dès maintenant qu'elles auraient leur pleine signification pour choisir les conditions optima d'une éventuelle utilisation pratique de la réaction en vue de fabriquer le méthylphényldioxanne.

a) Cinétique initiale.

Pour déterminer l'ordre initial apparent de la réaction par rapport à la concentration totale de formol $[F]$, on a mesuré la vitesse spécifique initiale $v_{F,o}$ pour quatre séries d'expériences dans lesquelles on a fait varier la concentration entre 1 et 10 mole l^{-1} et, d'une série à l'autre, la concentration en acide sulfurique de 0,49 à 2,3 mole l^{-1}, le rapport molaire du formol à l'α méthylstyrène étant maintenu constant et égal à 2.

Pour la commodité expérimentale, les deux séries d'expériences correspondant aux faibles acidités - 0,49 et 0,93 mole l^{-1} d'acide sulfurique - ont été réalisées à plus hautes températures, respectivement 87 et 80 °C, que les deux autres. Sur la base de l'incrément thermique mesuré (section 5-27) toutes les mesures ont été ramenées à 65 °C, température des deux séries d'expériences à fortes acidités.

Les valeurs de $v_{F,o}$ sont calculées à partir de l'expression [17], le terme $(d\,[F]/dt)_o$ étant déterminé à partir de la tangente à l'origine aux courbes de la concentration de formol en fonction du temps et φ étant pris égal à 0,025 mole $^{-1}$ l :

$$v_{F,o} = -(1 + 0{,}025\,[F]_o)\left(\frac{d\,[F]_o}{dt}\right)$$

Pour une même série d'expériences effectuées à concentration d'acide constante, le rapport N_o/V_o qui intervient dans l'expression du coefficient φ ne varie sensiblement pas lorsqu'on modifie la concentration de formol entre 1 et 10 mole l^{-1} et l'expression [17] écrite sous forme logarithmique, avec q = 1, donne :

$$\log v_{F,o} = \log k_F + \log \beta_S + p \log [F]_o + C$$

où C est une constante égale à $\log N_o/V_o \cdot X_{S,o}$

En réalité, pour les raisons déjà mentionnées, on peut penser que k_F n'est pas véritablement une constante et, en outre, on ignore la relation qui existe entre β_S et $[F]_o$. On est donc obligé de reporter sur un ordre apparent par rapport au formol l'effet global de ses variations de concentration et d'écrire :

$$\log v_{F,o} = p' \log [F]_o + C' \qquad [21]$$

L'ensemble des résultats obtenus est illustré par la figure 10 dans laquelle on a également porté, pour une série d'expériences seulement (0,5 mole l^{-1} d'acide sulfurique) le logarithme de la vitesse initiale de consommation de l'α méthylstyrène en fonction du logarithme de la concentration totale de formol :

$$\log v_{S,o} = p' \log [F]_o - \log \gamma + C'$$

On vérifie tout d'abord que $v_{F,o}$ et $v_{S,o}$ varient parallèlement en fonction de la concentration initiale de formol et le décalage égal à $\log \gamma$ conduit pour γ à des valeurs voisines de 2, conformes aux résultats obtenus antérieurement.

Surtout, on constate que l'ordre apparent p' augmente de façon continue quand la concentration totale en formol croît, et ceci d'autant plus que la concentration en acide sulfurique est plus grande. C'est ainsi que p' varie de 1 à 2 environ pour 0,49 mole par litre d'acide et de 1,1 à 2,5 pour 2,30 moles par litre d'acide.

On arrive aux mêmes conclusions pour un rapport molaire initial $N_{F,o}/N_{S,o}$ égal à 0,2 au lieu de 2 dans les séries précédentes. Comme il ressort du tableau XVI, en présence d'une concentration d'acide sulfurique de 1,15 mole par litre, l'ordre apparent par rapport au formol varie de 1 entre 2 et 4 moles par litre de formol à 2 entre 8 et 10 moles par litre.

Pour les séries d'expériences présentées, on constate cependant dans tous les cas que l'ordre apparent initial vis-à-vis du formol tend vers la valeur 1 pour les faibles concentrations de ce dernier.

Tableau XVI

$N_{S,o} = 1$ $N_{F,o} \# 0,2$ T = 79 °C $[H_2SO_4]$ = 1,15 mole l^{-1}

Phase organique : V' = 0,131 l

$[F]_o$ mole l^{-1}	$\log [F]_o$	V litre	$v_{F,o} \cdot 10^2$ mole l^{-1} mn^{-1}	$2 + \log v_{F,o}$	$p' = \frac{\Delta \log v_{F,o}}{\Delta \log F_o}$
1,96	0,292	0,100	2,2	0,342	1,23
3,92	0,593	0,050	5,2	0,712	1,11
5,90	0,770	0,034	8,1	0,909	2,01
7,86	0,895	0,025	14,5	1,161	1,86
9,80	0,991	0,020	21,8	1,339	

b) Cinétique courante.

Les remarques préliminaires faites à propos de l'ordre de la réaction par rapport au formol sont valables en cinétique courante aussi bien qu'en cinétique initiale. En outre, pour déterminer cet ordre au cours de l'évolution de la réaction sans que celle-ci soit perturbée

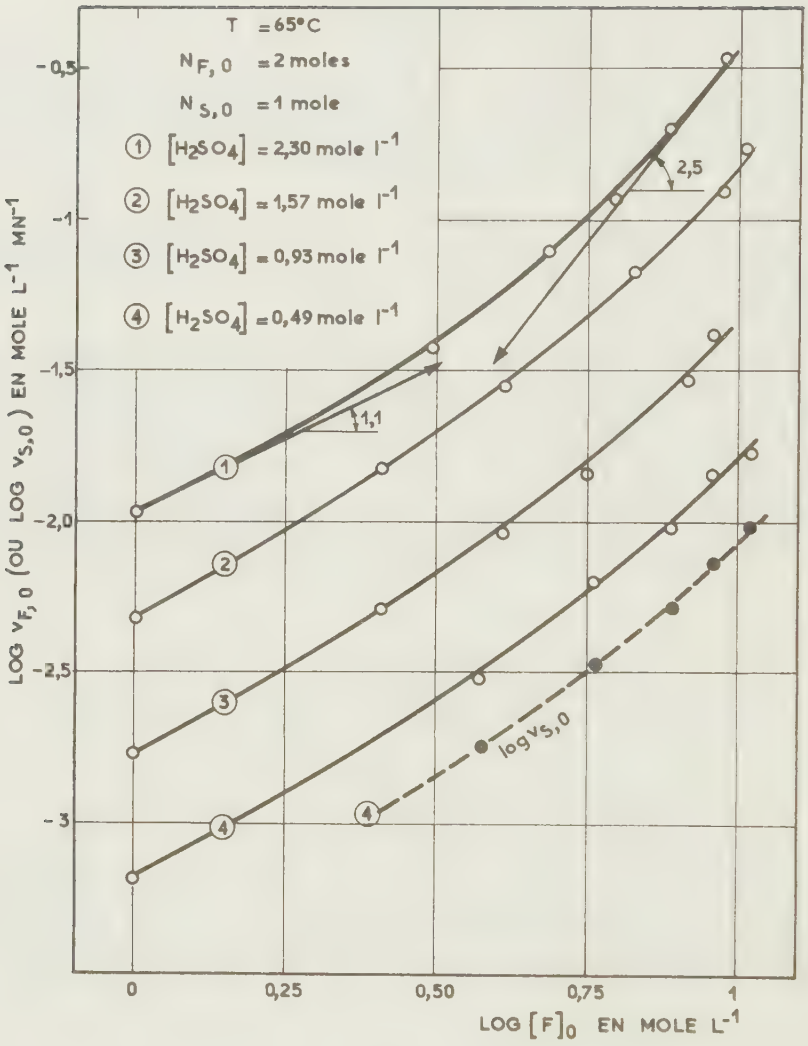

T = 65°C
$N_{F,0}$ = 2 moles
$N_{S,0}$ = 1 mole
① $[H_2SO_4]$ = 2,30 mole l^{-1}
② $[H_2SO_4]$ = 1,57 mole l^{-1}
③ $[H_2SO_4]$ = 0,93 mole l^{-1}
④ $[H_2SO_4]$ = 0,49 mole l^{-1}
2,5
1,1
log $v_{S,0}$
LOG $v_{F,0}$ (OU LOG $v_{S,0}$) EN MOLE L^{-1} MN^{-1}
LOG $[F]_0$ EN MOLE L^{-1}
-0,5
-1
-1,5
-2,0
-2,5
-3
0
0,25
0,50
0,75
1

Fig. 10.

par la consommation de l'α méthylstyrène, on est amené à opérer avec un excès molaire relatif de ce dernier de 5 au moins, c'est-à-dire 10 en équivalents stoechiométriques ; de ce fait, et surtout pour les concentrations élevées du formol en phase aqueuse, on se heurte à des difficultés expérimentales dues à ce que la proportion volumétrique de phase aqueuse dans le mélange réactionnel diminue beaucoup, de sorte que la dispersion des phases tend à devenir insuffisante. Cet effet se fait sentir dès que, avec le rapport molaire indiqué, la concentration de formol dépasse 4 moles par litre, la proportion de phase aqueuse par rapport au volume total des phases étant alors de 0,3. Dans les mêmes conditions, la proportion de formol qui se trouve en phase organique prend une certaine importance et l'approximation selon laquelle il est présent uniquement dans la phase aqueuse n'est plus que grossièrement justifiée.

Pour ces raisons, il y a intérêt à opérer avec une proportion de phase aqueuse suffisante et, par conséquent, le rapport molaire des réactifs étant fixé, avec des concentrations de formol assez faibles. Plus précisément, on a choisi une concentration initiale de 2 moles par litre.

En vue d'utiliser directement les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'intégrer l'équation de vitesse [17]. Dans cette équation, et pour les conditions choisies, la fraction molaire d'α méthylstyrène X_S peut être considérée comme invariable et égale à 1 ; d'autre part, on a déjà mentionné que le rapport N/V qui figure dans le coefficient β est sensiblement constant au cours d'un même essai. En ce qui concerne la constante de vitesse k_F, la légère contraction qu'entraîne la consommation du formol provoque une augmentation de la concentration en acide et par conséquent une augmentation de k_F que, à l'aide des résultats qui seront présentés plus bas sur l'influence de l'acidité du milieu, on peut estimer à environ 7 % entre le début et la fin de la réaction. Cette augmentation est probablement un peu réduite par la diminution d'acidité liée à la disparition du formol, mais elle est surtout compensée, et au-delà, par la variation de solubilité de l'α méthylstyrène qui, on le verra également plus loin, doit diminuer dans ces conditions d'environ 20 %. Le produit $k_F \beta_S$ tend donc à décroître mais assez peu pour qu'en première approximation on puisse admettre qu'il est constant. Dans ces conditions, et compte tenu des renseignements obtenus antérieurement, l'équation [17] s'écrit :

$$-(1 + \varphi [F]) \frac{d[F]}{dt} = k''_F [F]^p \quad \text{avec :}$$

$$k''_F = k_F \beta_S \frac{N}{V} X_{S,o} = k'_F X_{S,o}$$

Les résultats obtenus en cinétique initiale à faible concentration de formol suggèrent pour p la valeur 1. En faisant p = 1 dans l'expression précédente, on trouve par intégration :

$$k''_F t = \ln \frac{[F]_o}{[F]} + \varphi\left([F]_o - [F]\right) \qquad 22$$

ou encore, en notant que les termes de la forme $\varphi[F]$ sont petits et que l'on peut alors écrire :

$$\varphi\left([F]_o - [F]\right) = \ln 1 + \varphi\left([F]_o - [F]\right)$$

$$k''_F \; t = \ln \frac{[F]_o}{[F]} \left[1 + \varphi \left([F]_o - [F] \right) \right] \qquad [23]$$

En portant graphiquement le logarithme du second membre en fonction du temps, on doit donc obtenir une droite dont la pente, s'il s'agit de logarithmes décimaux, est égale à $2,303\ k''_F$. Les résultats d'une expérience, déjà mentionnée dans le tableau XVI à propos de la cinétique initiale, sont représentés par la figure 11. On voit sur la représentation semi-logarithmique que la réaction répond à un ordre 1 par rapport au formol jusqu'à un avancement d'environ 70 % ; au-delà, la courbe réelle s'écarte un peu de la droite théorique en raison de la diminution progressive de k''_F dont on a rendu compte plus haut.

A faible concentration en formol, on peut donc conclure que l'ordre courant, comme l'ordre initial, par rapport à celui-ci est égal à 1. Rappelons cependant que cet ordre n'a de signification fondamentale que dans la mesure où le formol dosé représente effectivement l'espèce chimique bien définie qui intervient dans le processus de la réaction.

A plus forte concentration de formol, au-delà de 4 moles par litre particulièrement, les expériences faites montrent que la constante de vitesse k''_S calculée selon l'ordre un diminue en fonction de l'avancement de la réaction et d'autant plus que la concentration de formol est plus grande. Ceci revient à dire que l'ordre apparent croît en même temps que la concentration de formol, comme en cinétique initiale.

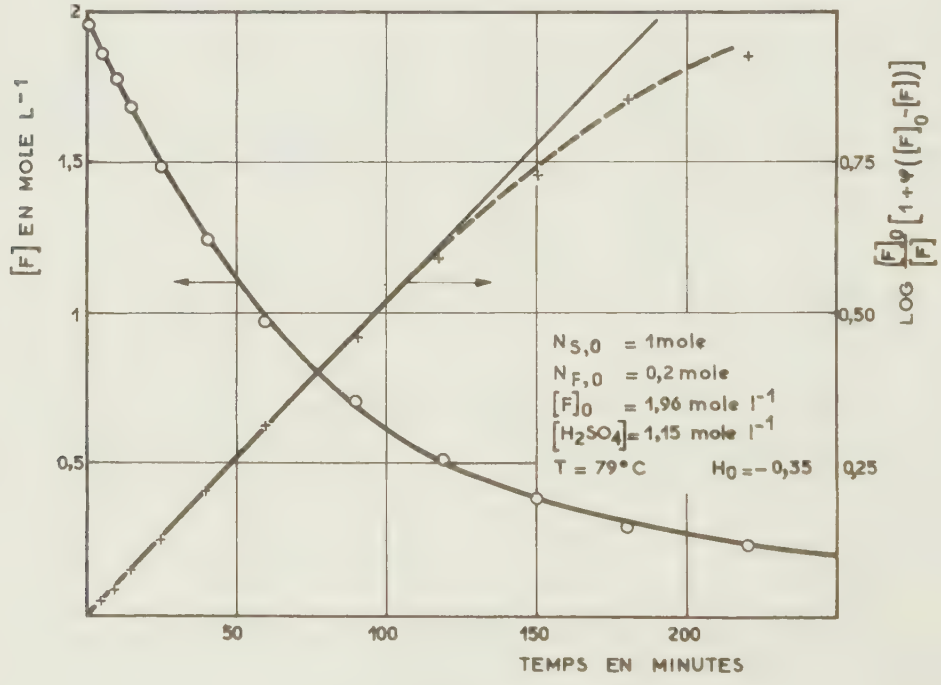


Fig. 11.

Les essais effectués en cinétique initiale et courante donnent donc des résultats cohérents, sur la base desquels il est possible de conclure que, dans les conditions expérimentales les plus favorables à une étude fondamentale significative, c'est-à-dire avec des solutions diluées de formol, l'ordre par rapport à celui-ci est égal à 1.

5-25.- Influence simultanée des concentrations des deux réactifs. Cas des mélanges en proportions stoechiométriques.

Dans le cas de mélanges stoechiométriques, l'équation de vitesse prend une forme simplifiée puisque les quantités des deux réactifs restant dans un rapport invariable, on peut exprimer les concentrations ou fractions molaires en fonction d'une seule d'entre elles. Dans l'intégration ultérieure, on profite comme plus haut de ce que les autres paramètres restent quasi constants mais comme ceci ne correspond qu'à une première approximation, on pourrait pousser plus loin la simplification et négliger également la variation de volume de la phase aqueuse. On a cependant préféré en tenir compte pour contrôler la cinétique de la réaction d'aussi près que possible.

La mise en œuvre des réactifs en proportions stoechiométriques permet d'écrire successivement :

$$\frac{X_S}{X_{S,o}} = \frac{N_F}{N_{F,o}} = \frac{[F]\ V}{[F]_o\ V_o} = \frac{[F]}{[F]_o}\left(1 - \varphi\ [F]_o - [F]\right) \qquad [24]$$

Comme on part d'α méthylstyrène pur, $X_{S,o}$ est égal à 1 et en remplaçant X_S par sa valeur tirée de la relation précédente dans l'expression de la vitesse spécifique v_F, celle-ci devient, en admettant l'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène :

$$v_F = -\left(1 + \varphi\ [F]\right)\frac{d\ [F]}{dt} = k_F\ \frac{N_o}{V_o [F]_o}\ \beta_S\ [F]^{p+1}\left[1 - \varphi [F]_o - [F]\right]$$

Comme les termes de la forme $\varphi[F]$ sont petits devant l'unité, on peut mettre l'équation précédente sous la forme :

$$-\left(\frac{1 + \varphi\ [F]_o}{[F]^{p+1}}\right) d\ [F] = k_F\ \frac{N_o}{N_{F,o}}\ \beta_S\ dt$$

où $N_{F,o} = V_o\ [F]_o$ représente le nombre initial de moles de formol. N_o étant comme plus haut le nombre total de moles de phase aqueuse.

Si on reporte les variations de k_F et β_S avec le changement de composition de la phase aqueuse sur l'ordre apparent p' par rapport au formol, l'intégration de l'équation de vitesse donne pour deux valeurs de p' choisies égales à 1 et 1,5 :

$$p' = 1$$

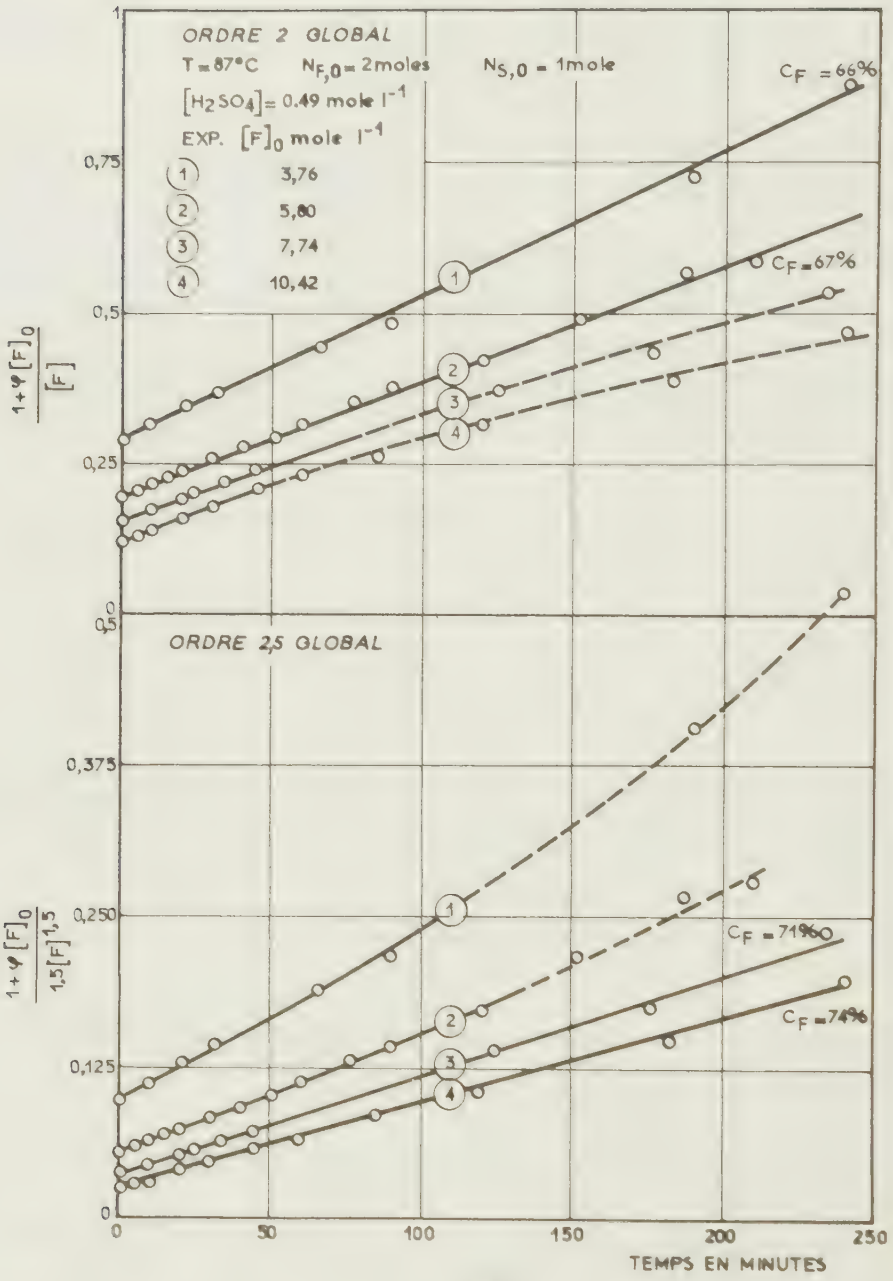

ORDRE 2 GLOBAL
T = 87°C
$N_{F,0}$ = 2 moles
$N_{S,0}$ = 1 mole
$[H_2SO_4]$ = 0.49 mole l^{-1}
EXP. $[F]_0$ mole l^{-1}
1 3,76
2 5,80
3 7,74
4 10,42
C_F = 66%
C_F = 67%
$\frac{1+\varphi[F]_0}{[F]}$
ORDRE 2,5 GLOBAL
C_F = 71%
C_F = 74%
$\frac{1+\varphi[F]_0}{1,5[F]^{1,5}}$
0
0,25
0,5
0,75
1
0,125
0,250
0,375
0,5
50
100
150
200
250
TEMPS EN MINUTES

Fig. 12.

$$k_F \frac{N_o}{N_{F,o}} \beta_S \, t = \left(1 + \varphi [F]_o\right)\left(\frac{1}{[F]} - \frac{1}{[F]_o}\right) \qquad [25]$$

$p' = 1,5$

$$k_F \frac{N_o}{N_{F,o}} \beta_S \, t = \left(\frac{1 + \varphi [F]_o}{1,5}\right)\left(\frac{1}{[F]^{1,5}} - \frac{1}{[F]_o^{1,5}}\right) \qquad [26]$$

Pour déterminer l'ordre apparent on a utilisé les résultats d'expériences déjà mentionnées dans l'étude de l'influence du formol en cinétique initiale. Les résultats obtenus avec différentes concentrations initiales de formol et à une concentration invariable d'acide sulfurique, sont illustrés par la figure 12 dans deux représentations correspondant à chacun des deux cas considérés pour la valeur de l'ordre p' (relations [25] et [26])c'est-à-dire en portant graphiquement selon l'hypothèse faite :

Pour $p' = 1$ $\quad \dfrac{1 + 0,025 [F]_o}{[F]}$ en fonction du temps

Pour $p' = 1,5$: $\quad \dfrac{1 + 0,025 [F]_o}{1,5 [F]^{1,5}}$ en fonction du temps

On constate dans la partie supérieure de la figure que seules les expériences 1 et 2 effectuées avec des concentrations initiales en formol respectivement égales à 3,76 et 5,80 moles par litre, vérifient bien l'ordre deux global jusque des taux de conversion au moins égaux à 65 %. Par contre, pour les deux autres essais il y a dérive de la constante qui diminue de façon d'autant plus importante que la concentration initiale en formol est plus élevée. Ceci montre que l'ordre global, et en particulier l'ordre par rapport au formol, croît en même temps que la teneur en formol. Pour les fortes concentrations on peut prévoir que l'ordre apparent 1,5 par rapport au formol (2,5 global) doit permettre de rendre compte des résultats en première analyse. C'est effectivement le cas jusque des taux de conversion C_F de 70 % environ comme on peut le voir dans la partie inférieure de la figure 12 pour les expériences 3 et 4 effectuées avec des concentrations initiales en formol de 7,74 et 10,42 moles par litre ; on retrouve évidemment que l'ordre 2,5 global n'est pas compatible avec les résultats des expériences 1 et 2.

En résumé, cette étude effectuée en cinétique courante pour des mélanges stoechiométriques est tout à fait cohérente avec les études précédentes et conduit aux mêmes conclusions.

5-26.- Influence de l'acidité de la solution aqueuse.

Quel que soit l'acide minéral fort étudié, sulfurique, chlorhydrique, perchlorique ou phosphorique, on a mis en évidence que son influence catalytique dans le domaine de concentrations étudié de 1 à 6 moles par litre, n'est pas proportionnelle à sa concentration molaire mais varie beaucoup plus rapidement et que l'ordre apparent par rapport aux acides utilisés

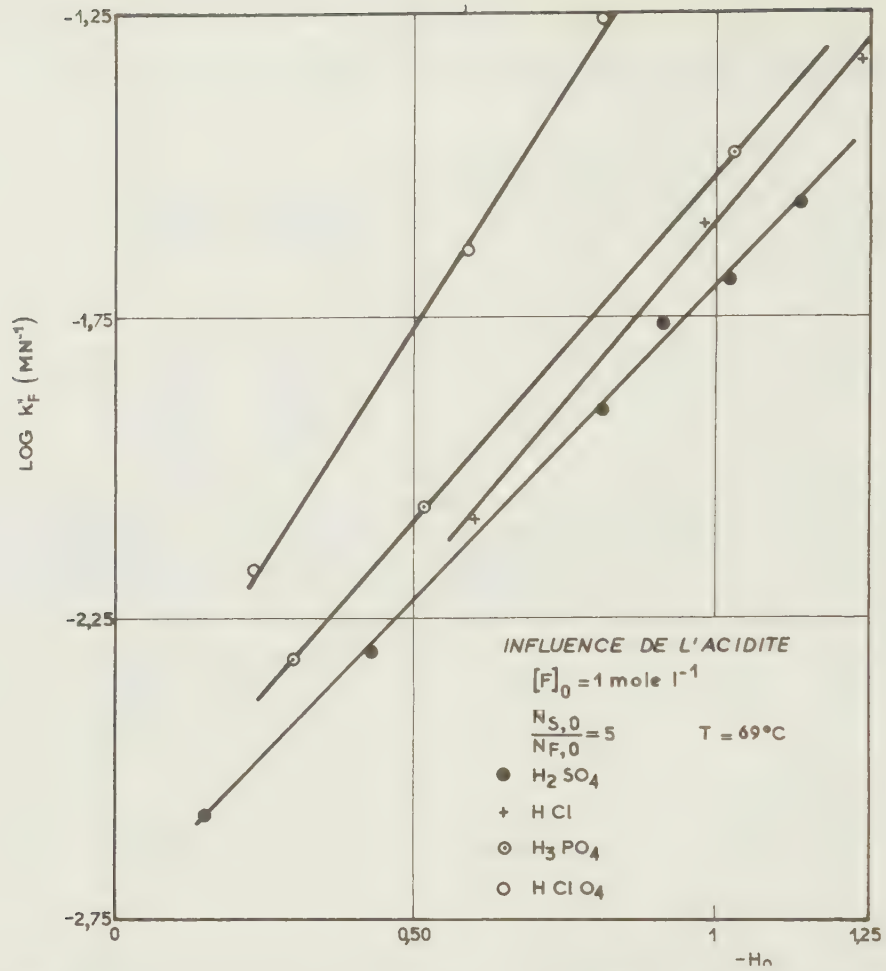

-1,25
-1,75
-2,25
-2,75
LOG k'_F (MN^{-1})
0
0,50
1
1,25
$-H_0$
INFLUENCE DE L'ACIDITE
$[F]_0 = 1$ mole l^{-1}
$\frac{N_{S,0}}{N_{F,0}} = 5$
T = 69°C
H_2SO_4
HCl
H_3PO_4
$HClO_4$

Fig.13.

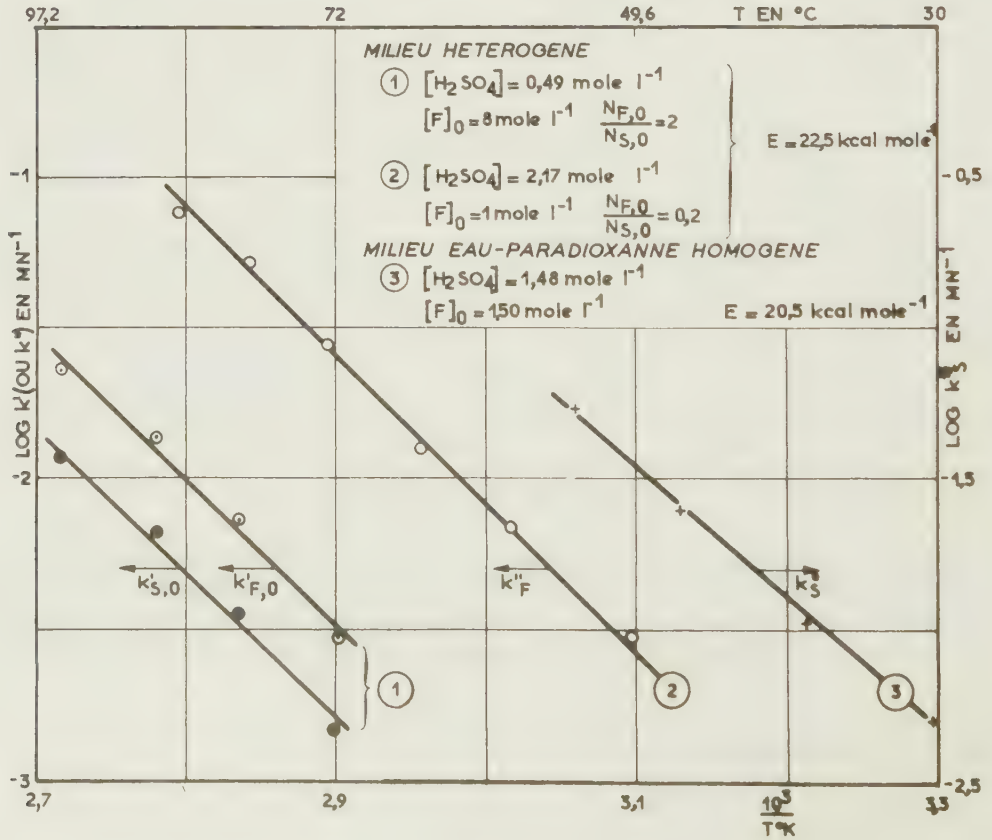

97,2
72
49,6
T EN °C
30
MILIEU HETEROGENE
① $[H_2SO_4] = 0,49$ mole l^{-1}
$[F]_0 = 8$ mole l^{-1} $\frac{N_{F,0}}{N_{S,0}} = 2$
② $[H_2SO_4] = 2,17$ mole l^{-1}
$[F]_0 = 1$ mole l^{-1} $\frac{N_{F,0}}{N_{S,0}} = 0,2$
E = 22,5 kcal mole^{-1}
MILIEU EAU-PARADIOXANNE HOMOGENE
③ $[H_2SO_4] = 1,48$ mole l^{-1}
$[F]_0 = 1,50$ mole l^{-1}
E = 20,5 kcal mole^{-1}
-1
-2
-3
-0,5
-1,5
-2,5
- LOG k'(OU k'') EN MN^{-1}
LOG k'_S EN MN^{-1}
$k'_{S,0}$
$k'_{F,0}$
k''_F
k'_S
2,7
2,9
3,1
3,3
$\frac{10^3}{T°K}$

Fig.14.

est compris entre 1 et 4. Comme pour la condensation des oléfines en C_4 avec le formol (26) on fait appel à la fonction d'acidité de HAMMETT (H_o) pour tenter de rendre compte des résultats. Etant donné que cette échelle d'acidité n'a pas été déterminée jusqu'à présent pour des mélanges ternaires eau-formol-acide (39), on a fait l'étude en milieu peu concentré en formol (1 mole par litre, soit 3 % en poids environ), de façon à pouvoir utiliser les fonctions d'acidité des divers couples eau-acide qui sont connues par ailleurs (30a). Il ne s'agit là que d'une première approximation car, comme on l'a déjà signalé (40), la présence de formol dans une solution aqueuse d'acide minéral fort est susceptible d'augmenter l'effet catalytique de ce dernier.

Pour des concentrations en formol d'environ une mole par litre, en présence d'un excès molaire d'α méthylstyrène égal à 5, l'ordre par rapport au formol est, ainsi qu'on l'a vu, égal à un en cinétique courante et, dans ces conditions, on peut déterminer avec précision la constante de vitesse d'ordre un d'après l'expression [23], constante qui reste encore fonction de l'acidité du milieu et de la température. C'est ce qui a été fait pour quatre séries d'expériences correspondant à chacun des quatres acides minéraux forts cités.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 13 où l'on a porté le logarithme de la constante de vitesse due à l'acide ($k_F \beta_S N/V$) en fonction de $-H_o$ mesurée dans l'eau pure.

On constate que pour chaque acide la variation est linéaire mais que les pentes sont différentes d'un acide à l'autre ; on trouve :

Pour l'acide sulfurique : 1,05

Pour l'acide chlorhydrique : 1,19

Pour l'acide phosphorique : 1,14

Pour l'acide perchlorique : 1,56

Apparemment, on a en plus un effet spécifique d'acide, c'est-à-dire que pour une même valeur de H_o les constantes de vitesse varient assez notablement. Cet effet compté par rapport à H_2SO_4 est très net pour $HClO_4$ (3,7), moins accentué pour H_3PO_4 (1,4) et très faible pour HCl (1,5) si l'on choisit pour la comparaison une valeur de H_o égale à -0,75. Un tel effet spécifique, s'il existait réellement, serait tout à fait inattendu en solution aqueuse diluée. Si l'on considère par exemple les résultats obtenus pour la dépolymérisation du trioxane et du paraldéhyde (40) on constate que la relation entre le logarithme de la constante de vitesse d'ordre un et la fonction d'acidité de HAMMETT H_o se traduit, dans l'eau ou dans les mélanges eau-paradioxanne à 60-40 ou 40-60 en volume, par une droite unique quel que soit l'acide minéral fort et que seul un milieu tel que l'acide acétique anhydre donne lieu à des effets spécifiques d'acide marqués en raison de l'intervention de paires d'ions.

Un telle éventualité ne peut être envisagée dans le cas présent où le milieu est constitué surtout d'eau et ne contient que 3 % environ de formaldéhyde. Il faut donc probablement attribuer les différences observées à l'hétérogénéité du système réactionnel étudié et, plus précisément, à la variation de solubilité de l'α méthylstyrène dans le milieu aqueux selon la nature de l'acide fort qui s'y trouve dissous. L'étude cinétique en phase homogène confirmera plus loin cette hypothèse puisque l'on ne constatera plus alors d'effet spécifique d'acide.

Au cours d'une même série d'expériences relatives à un acide donné, la solubilité de l'α méthylstyrène varie avec la concentration de l'acide et, en outre, le rapport N_o / V_o

est modifié. La pente de chacune des droites obtenues dans la figure 13 est donc la résultante de trois effets : celui de l'acidité sur la constante de vitesse, l'influence de la concentration de l'acide sur la solubilité de l'α méthylstyrène et la variation du nombre de moles en phase aqueuse par unité de volume. Elle n'a donc pas de signification fondamentale et ne présente d'intérêt qu'à titre formel.

5-27.- Influence de la température.

Comme pour l'acidité, et pour des raisons analogues, on ne peut prétendre déterminer en milieu hétérogène une véritable énergie d'activation mais simplement un incrément thermique composite dans lequel entrent l'énergie d'activation vraie, l'enthalpie de dissolution de l'α méthylstyrène et divers autres facteurs tels que l'enthalpie des équilibres qui existent entre les diverses formes hydratées du formol.

On a représenté dans la figure 14 les résultats de deux séries d'expériences effectuées avec des concentrations en acide sulfurique égales respectivement à 0,49 et 2,17 moles par litre. Dans la série d'essais effectués en présence de 0,49 mole par litre d'acide sulfurique, les constantes apparentes k'_F et k'_S définies par les équations [16] et [17] avec p = q = 1 ont été déterminées en cinétique initiale pour un mélange stoechiométrique à des températures comprises entre 70 et 100 °C. Pour l'autre série d'essais on a opéré avec un excès molaire relatif d'α méthylstyrène de 5 et déterminé la constante de vitesse de disparition du formol en cinétique courante d'après l'expression [23] dans le domaine de températures de 50 à 90 °C, la concentration initiale en formol étant égale à 1 mole par litre.

A la précision des mesures près on voit que l'incrément thermique de la réaction de formation du méthylphényldioxanne est égale à 22,5 kcal mole $^{-1}$ en milieu hétérogène. Les résultats de la même étude effectuée en milieu homogène eau-paradioxanne, également représentés dans la figure 14, donnent un incrément thermique un peu plus faible de 20,5 kcal mole $^{-1}$; la différence est probablement attribuable à l'augmentation de solubilité en phase aqueuse de l'α méthylstyrène en fonction de la température, augmentation qui se traduit par une enthalpie de dissolution positive.

5-28.- Conclusion de l'étude cinétique de la formation du méthylphényldioxanne.

Si, comme on l'a souligné à maintes reprises, la portée fondamentale des résultats obtenus dans l'étude cinétique en milieu hétérogène est limitée, ils gardent une grande importance dans l'éventualité d'une application pratique de la réaction. Sur la base de l'étude faite il est en effet possible de prévoir quantitativement le comportement dans le temps d'un mélange réactionnel quelconque d'α méthylstyrène et de formol dans un très large domaine opératoire, tant du point de vue de la cinétique que de celui de la sélectivité, et de définir les meilleures conditions à mettre en oeuvre dans une fabrication industrielle.

5-3.- COMPORTEMENT CINETIQUE DU PHENYL-3 BUTENE-3 ol-1, DU PHENYL-4 DIHYDRO-5,6 α PYRANNE ET DU PHENYL-3 BUTANEDIOL-1,3.

Il ne s'agit ici que d'une étude cinétique restreinte qui a pour objet de comparer les réactivités de ces produits intermédiaires avec l'α méthylstyrène en vue de confirmer le schéma réactionnel.

5-31.- Cas du phényl-3 butène-3 ol-1 et du phényl-4 dihydro-5,6 α pyranne

A propos du schéma, on a montré par deux expériences décrites dans les paragraphes 3-43 b et 3-45 que le phénylbutène-3 ol donne naissance, en présence de fortes concentrations de formol, au phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1,3 (X), tandis que le phényldihydropyranne se transforme principalement, dans les mêmes conditions, en dérivé pyranno-dioxannique (IX). Ces deux expériences, faites dans le but de préparer les produits et en même temps de justifier la filiation proposée dans le schéma, ont été exploitées également du point de vue cinétique.

Pour placer le système dans des conditions voisines de celles de la formation du méthylphényldioxanne à partir de l'α méthylstyrène, on a opéré en présence d'isopropylbenzène qui remplace l'α méthylstyrène dans son rôle de solvant. La disparition du phénylbutène-3 ol et du phényldihydropyranne a été suivie par mesure de l'indice de brome et les résultats obtenus sont représentés dans la figure 15. Sans une étude plus poussée, il serait illusoire de prétendre tirer des conclusions trop précises de l'évolution de la réaction au cours du temps en raison de la formation subséquente des divers produits secondaires, mais on peut considérer les valeurs initiales de la vitesse de réaction comme significatives quant à la réaction propre des composés étudiés.

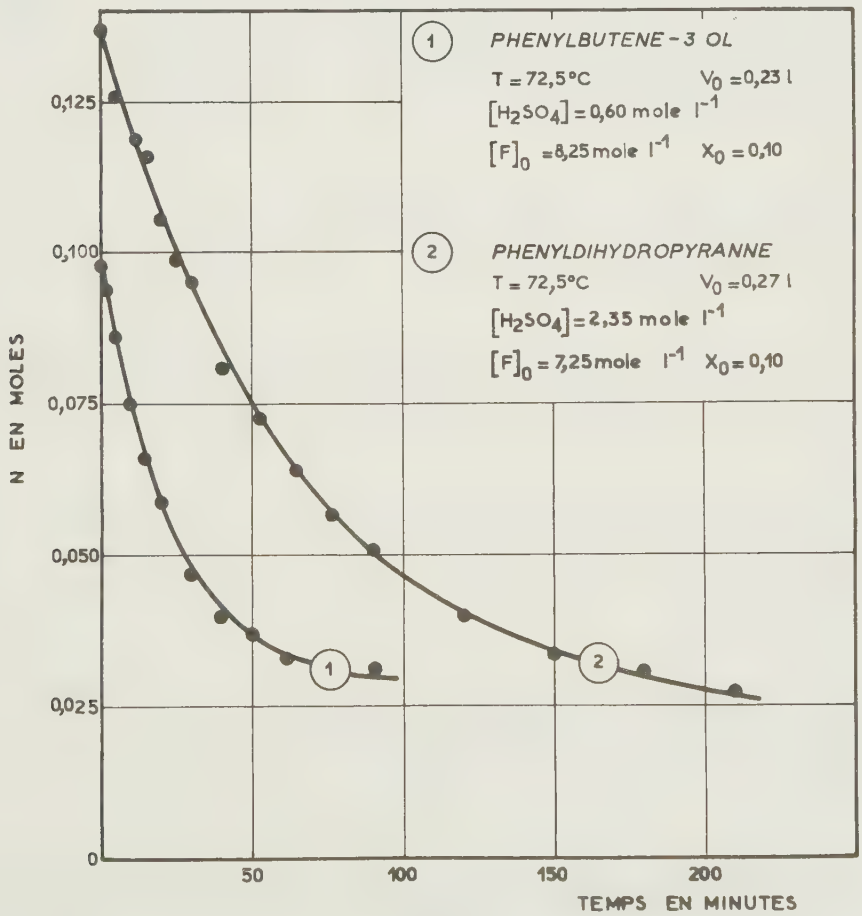


Fig.15.

A partir des tangentes aux courbes de la figure 15 au temps 0, on détermine la vitesse spécifique initiale $(dN/V\ dt)_o$ de transformation du phénylbutène-3 ol et du phényldihydropyranne pour une fraction molaire de ceux-ci égale à 0,1 en phase organique. Dans les mêmes conditions respectivement, on peut calculer, sur la base des résultats cinétiques donnés plus haut, la vitesse qu'aurait la transformation de l'α méthylstyrène à la fraction molaire 0,9 et reconstituer ainsi la répartition des vitesses qu'on observerait dans un mélange d'α méthylstyrène et de l'un ou l'autre des produits intermédiaires considérés, avec les fractions molaires indiquées. Les résultats trouvés sont présentés dans le tableau XVII. On voit en particulier que, dans les conditions choisies, le phénylbutène-3 ol se transforme à raison de 0,0120 mole par minute et par litre de phase aqueuse alors que la vitesse de réaction de l'α méthylstyrène est de 0,0155 mole par minute et par litre. Dans les produits primaires formés à partir de ce dernier, le phénylbutène-3 ol ne représente que 10 % environ et il s'en forme donc 0,00155 mole par minute et par litre, soit huit fois moins environ qu'il ne s'en détruit. On en déduit que le phénylbutène-3 ol, lorsqu'on part d'α méthylstyrène, ne peut atteindre en fraction molaire que des valeurs très inférieures à 10 % de celle de ce dernier.

Pour estimer avec plus de précision la teneur maximale en phénylbutène-3 ol en cours de réaction, il est nécessaire de faire une hypothèse sur l'ordre avec lequel il intervient dans sa transformation. Par analogie avec les autres réactions étudiées, il est quasi certain que cet ordre est égal à 1 et, d'après les résultats du tableau XVII, la constante de vitesse d'ordre 1 correspondante est égale à 0,12 dans les unités mole l^{-1} mn^{-1} du fait que la vitesse est exprimée en fonction de la fraction molaire.

Tableau XVII

REACTIVITES DU PHENYLBUTENE-3 OL ET DU PHENYLDIHYDROPYRANNE COMPAREES A CELLE DE L'α METHYLSTYRENE

	Phényl-butène-3 ol	α méthyl-styrène	Phényldihy-dropyranne	α méthyl-styrène
T °C	72,5	72,5	72,5	72,5
V_o en l	0,23		0,27	
X_o	0,1	0,9	0,1	0,9
$[H_2SO_4]$ mole l^{-1}	0,60	0,60	2,35	2,35
$[F]_o$ mole l^{-1}	8,25	8,25	7,25	7,25
v mole l^{-1} mn^{-1}	0,012	0,0155	0,006	0,16
k''_S/k''	0,014		3,0	

Elle doit être comparée à la constante d'ordre 1 de la transformation de l'α méthylstyrène pour la part qui donne le phénylbutène-3 ol, soit 0,00173 mole l^{-1} mn^{-1}. On calcule ainsi un rapport de constantes de vitesse de l'ordre de 0,014 qui, transporté dans les formules régissant

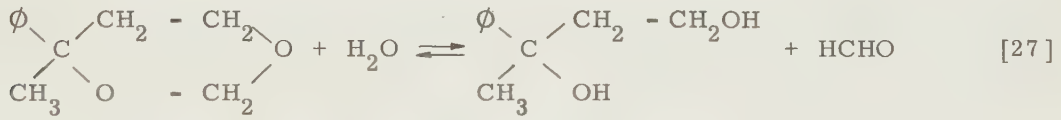
les réactions consécutives (29) conduit pour la fraction molaire maximale de phénylbutène-3 ol à 1,4 %. Avec les moyens d'analyse dont on dispose, une telle proportion est indécelable et on comprend ainsi les raisons d'ordre cinétique qui font qu'il n'a pas été possible d'isoler le phénylbutène-3 ol au cours de l'étude de chimie descriptive.

Dans le cas du phényldihydropyranne, les conclusions sont inversées. Dans les conditions du tableau XVII, la constante de vitesse d'ordre 1 de sa disparition est d'environ 0,06 mole l^{-1} mn^{-1} et doit être comparée à la constante de l'α méthylstyrène pour la part qui s'engage immédiatement dans la voie des produits secondaires par l'intermédiaire du phénylbutène-3 ol, soit 0,018 mole l^{-1} mn^{-1}. Ce dernier ne s'accumule pas et, en présence de faibles concentrations en formol, conduit dans une proportion importante au phényldihydropyranne, de sorte que celui-ci peut atteindre des fractions molaires décelables en phase organique au cours de la réaction du formol sur l'α méthylstyrène et d'autant plus, par ailleurs, qu'il provient également, en fin de réaction, de la transformation du méthylphényldioxanne primitivement formé.

5-32.- Cas du phényl-3 butanediol-1,3.

Le phényl-3 butanediol-1,3 n'a pas été mis en évidence au cours de l'étude descriptive ; il est cependant instructif d'étudier son comportement thermodynamique et cinétique dans les solutions aqueuses de formol car, si on se réfère à des systèmes analogues (16), il est susceptible de se former. D'une façon générale, on sait d'ailleurs que lorsqu'un diol-1,3 est placé en présence de formol en milieu acide, il donne lieu à un équilibre avec son formal cyclique, c'est-à-dire le dioxanne-1,3 correspondant (1).

Dans le cas présent, l'investigation thermodynamique et cinétique a été effectuée, de manière très succincte, au départ de méthylphényldioxanne :



[27]

mais les renseignements obtenus permettent de calculer la vitesse de fixation du formol sur le diol, c'est-à-dire de la réaction inverse et de la comparer à la vitesse de disparition de l'α méthylstyrène comme on l'a fait pour le phénylbutène-3 ol et le phényldihydropyranne.

a) Etude de l'équilibre [27].

On a effectué deux expériences d'hydrolyse dans les conditions expérimentales précisées dans le tableau XVIII, les deux phases liquides en présence étant dispersées par la méthode habituelle. Par dosage du formol en phase aqueuse en fonction du temps, on constate qu'au bout de trois heures environ le système n'évolue plus qu'avec une grande lenteur, par les réactions secondaires mentionnées dans le schéma réactionnel. A partir du nombre de moles de méthylphényldioxanne mises en oeuvre et du nombre de moles de formol et de phénylbutanediol formées, il est alors possible de calculer la constante d'équilibre. A cause des faibles quantités de réactifs qui sont consommés dans les réactions secondaires et surtout en raison du petit nombre d'expériences, la précision des valeurs auxquelles on aboutit est

certainement assez mauvaise, mais elle est suffisante pour éclairer le rôle possible du diol dans le schéma proposé et pour justifier le fait qu'il n'a pas été décelé au cours de l'étude de chimie descriptive.

Si l'on représente respectivement par D et G le dioxanne et le glycol (diol), la constante d'équilibre s'écrit, à l'aide des concentrations en phase aqueuse :

$$K = \frac{[g]_e \ [F]_e}{[d]_e \ [H_2O]_e}$$

l'indice e signifiant qu'il s'agit des concentrations à l'équilibre.

Le méthylphényldioxanne et le phénylbutanediol étant très peu solubles en phase aqueuse (moins de 1 % en poids), on écrit comme on l'a fait pour l'α méthylstyrène :

$$[d] = \beta_D \frac{N}{V} X_D \quad \text{et} \quad [g] = \beta_G \frac{N}{V} X_G$$

β_D et β_G étant les coefficients de la loi de HENRY appliquée respectivement au méthylphénylдioxanne et au phénylbutanediol.

Il vient alors :

$$K = \frac{\beta_G}{\beta_D} \quad \frac{X_{G,e}}{X_{D,e}} \frac{[F]_e}{[H_2O]_e}$$

Chacun des réactifs étant en quasi-totalité dans l'une ou l'autre des phases, le rapport des fractions molaires et le rapport des concentrations sont tous deux égaux au rapport des nombres de moles correspondants :

$$K \frac{\beta_D}{\beta_G} = \frac{N_{G,e}}{N_{D,e}} \frac{N_{F,e}}{N_{H_2O,e}}$$

Finalement, en tenant compte des égalités suivantes :

$$N_G = N_F \quad \text{et :}$$

$$N_D = N_{D,o} - N_F$$

on écrit :

$$K \frac{\beta_D}{\beta_G} = \frac{N_{F,e}^2}{(N_{D,o} - N_{F,e}) N_{H_2O,e}} \qquad [28]$$

Les valeurs de K β_D/β_G calculées d'après la relation [28] à partir des résultats expérimentaux sont présentées dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII

EQUILIBRE METHYLPHENYLDIOXANNE
+ EAU $\rightleftharpoons$ PHENYLBUTANEDIOL + FORMOL

(T °C)	$[H_2SO_4]$ mole l^{-1}	V (litre)	$N_{D,o}$ (mole)	$N_{F,e}$ (mole)	$N_{H_2O,e}$ (moles)	$N_{D,o} - N_{F,e}$ (mole)	$K\frac{\beta_D}{\beta_G}\ 10^4$
87	1,16	0,113	0,72	0,045	6,1	0,68	4,9
80	3,92	0,120	0,62	0,030	5,5	0,59	2,8

On observe que la constante $K = \beta_D/\beta_G$ augmente nettement avec la température. Les coefficients de HENRY ne peuvent varier que dans une faible mesure dans l'intervalle de températures considéré et l'augmentation de $K\beta_D/\beta_G$ est donc due pour l'essentiel à la constante d'équilibre K. La réaction d'hydrolyse du méthylphényldioxanne apparaît donc comme endothermique.

D'autre part, l'équilibre d'hydrolyse étudié [27] est très peu avancé puisque les taux de transformation du dioxanne en diol, mesurés à l'équilibre, sont de l'ordre de 6 % à 87 °C. Dans les conditions où on opère pour former le méthylphényldioxanne, la proportion de phénylbutanediol à l'équilibre est encore plus faible puisque la concentration en formol est plus grande : c'est ainsi qu'à 87 °C et avec 1 mole l^{-1} de formol seulement, on calcule qu'il ne peut plus exister que 2,5 % de diol par rapport au dioxanne à l'équilibre. On arrive donc à la conclusion que, pour des températures inférieures à 90 °C tout au moins, et si l'équilibre est établi, il n'est pas possible de mettre en évidence le phénylbutanediol dans la réaction de PRINS sur l'α méthylstyrène, dans les conditions expérimentales utilisées dans la présente étude. Il reste à vérifier cependant qu'il ne peut apparaître transitoirement à des concentrations plus grandes pour des raisons d'ordre cinétique.

b) Etude de la vitesse de réaction.

Il résulte d'autres travaux effectués au même laboratoire (1) que la vitesse nette de formation du phénylbutanediol ou du formol à partir du méthylphényldioxanne, en milieu aqueux homogène, répond à l'équation :

$$\frac{d[F]}{dt} = \vec{k}[d] - \overleftarrow{k}[g][F] \qquad [29]$$

dans laquelle la concentration en eau n'intervient pas explicitement du fait qu'elle constitue le solvant.

En milieu hétérogène, la même expression est valable, les concentrations étant alors relatives à la phase aqueuse. Il faudrait en outre, de même que pour la réaction de l'α méthylstyrène avec le formol, tenir compte des variations de volume concomitantes aux variations de concentration de celui-ci. Mais, comme on vient de la voir, la position de l'équilibre est très peu avancée vers la formation du diol et le formol n'atteint que des concentrations très faibles, de telle sorte que la correction de volume est insignifiante et peut être négligée.

En procédant comme dans l'étude de l'équilibre pour remplacer les concentrations par les nombres de moles et en tenant compte de la relation à l'équilibre, l'expression précédente devient :

$$\frac{d\,N_F}{dt} = \vec{k}\,\beta_D\,\frac{N}{N_{D,o}}\,\frac{1}{N_{F,e}^2}\,(N_{F,e} - N_F)\left[N_F\,(N_{D,o} - N_{F,e}) + N_{D,o}\,N_{F,e}\right]$$

Par intégration, et en tenant compte que $N_F = 0$ pour $t = 0$, on obtient :

$$\vec{k}\,\beta_D\,\frac{N}{N_{D,o}}\,t = \frac{N_{F,e}}{2\,N_{D,o} - N_{F,e}}\left[\ln\frac{N_{F,e}}{N_{F,e} - N_F} - \ln\frac{\dfrac{N_{D,o}\,N_{F,e}}{N_{D,o} - N_{F,e}}}{\dfrac{N_{D,o} - N_{F,e}}{N_{D,o} - N_{F,e}} + N_F}\right]$$

expression qui, après regroupement des termes et en tenant compte que le nombre de moles de formol à l'équilibre $N_{F,e}$ est petit devant le nombre initial de moles de méthylphényldioxanne, se simplifie en :

$$\vec{k}\,\beta_D\,\frac{2\,N}{N_{F,e}}\,t = \ln\frac{N_{F,e} + N_F}{N_{F,e} - N_F} \qquad [30]$$

Pour vérifier cette équation [30] on a dosé en fonction du temps le nombre de moles de formol apparues au cours de deux essais effectués dans les conditions opératoires indiquées dans le tableau XIX. Si on porte le second membre de l'équation précédente en fonction du temps, on obtient dans les deux cas des points alignés sur une droite jusqu'à des taux d'avancement égaux aux 2/3 environ du taux d'avancement à l'équilibre ; au-delà, les points expérimentaux sont assez dispersés en raison de l'imprécision du dosage du formol qui n'atteint que de faibles concentrations. En conséquence, les valeurs des constantes de vitesse de la réaction directe calculée à partir des pentes des droites obtenues, et présentées dans le tableau XIX ne sont qu'approchées ; il en est de même des constantes de vitesse de la réaction inverse calculées sur la base de la relation d'équilibre :

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}\left[H_2O\right]} \quad \text{d'où} \quad : \quad \overleftarrow{k}\,\beta_G = \frac{\vec{k}\,\beta_D}{K\,\dfrac{\beta_D}{\beta_G}\left[H_2O\right]} \qquad [31]$$

Tableau XIX

CONSTANTES DE VITESSE ET D'EQUILIBRE

METHYLPHENYLDIOXANNE + EAU $\rightleftharpoons$ PHENYLBUTANEDIOL + FORMOL

T (°C)	$[H_2SO_4]$ mole l^{-1}	V (litre)	N (moles)	$N_{D,o}$ (mole)	$N_{F,e}$ (mole)	$N_{H_2O,e}$ (moles)	$\vec{k}\beta_D \cdot 10^4$ (mn^{-1})	$\overleftarrow{k}\beta_G \cdot 10^4$ (mole^{-1} l mn^{-1})
87	1,16	0,113	6,2	0,72	0,045	6,1	1,57	59
87	0,49	0,079	4,3	0,53	0,033	4,3	0,48	18

Les valeurs obtenues pour la constante de vitesse de fixation du formol sur le phénylbutanediol à l'aide des relations [30] et [31] peuvent être comparées aux constantes de vitesse de disparition de l'α méthylstyrène dans la réaction de PRINS, en vue de déterminer si le diol est un intermédiaire possible dans la formation du dioxanne.

En particulier, au cours de l'étude concernant l'évolution des mélanges stoechiométriques effectuée dans les mêmes conditions de température et d'acidité que la seconde expérience du tableau XIX (chapitre 5-25, expérience 1 de la figure 12 partie supérieure) on a trouvé pour la consommation du formol la constante suivante :

$$k_F \beta_S \frac{N}{N_{F,o}} = 0,24.10^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ l mn}^{-1}$$

ce qui, compte tenu du coefficient stoechiométrique pris égal à 2 et du rapport $N/N_{F,o}$ égal à 14,4 conduit à :

$$k_S \beta_S = 0,83.10^{-4} \text{ mole}^{-1} \text{ l mn}^{-1}$$

On trouve donc que, toutes conditions étant identiques, le phénylbutanediol réagit avec le formol environ 22 fois plus vite que l'α méthylstyrène. Il peut donc jouer le rôle d'intermédiaire dans la réaction de PRINS sans pour autant apparaître dans les bilans. D'une manière équivalente, on peut dire que l'équilibre entre le phénylbutanediol et le formol d'une part, le méthylphényldioxanne et l'eau d'autre part, peut être considéré en bonne approximation comme constamment établi dans les conditions de la synthèse du méthylphényldioxanne à partir de l'α méthylstyrène et de formol.

6. - ETUDE CINETIQUE EN MILIEU HOMOGENE AQUEUX ET AQUO-ORGANIQUE

L'étude cinétique de la réaction de PRINS en milieu homogène dans le cas de l'α méthylstyrène s'est révélée commode malgré la très faible solubilité de ce réactif, inférieure à 10^{-3} mole par litre, en raison de la bande d'absorption très intense qui caractérise dans l'ultra-violet sa double liaison conjuguée avec le groupement phényle et qui permet de le doser avec précision au spectrophotomètre dans un domaine de concentrations comprises entre 10^{-5} et 3.10^{-4} mole^{-1} l^{-1}. Cette étude cinétique en milieu aqueux, qui a été complétée par quelques essais effectués en milieu eau-paradioxanne à 40-60 % en volume pour mettre en évidence l'influence éventuelle du solvant, a eu pour but essentiel de préciser et d'étendre du point de vue fondamental les conclusions préliminaires obtenues en milieu pseudo-homogène. L'hydratation et la dimérisation de l'α méthylstyrène indécelables à l'analyse en milieu pseudo-homogène sont apparues ici comme des réactions secondaires non négligeables. Les caractéristiques cinétiques de ces réactions seront d'abord examinées avant de faire état des résultats relatifs à la réaction de PRINS proprement dite.

6-1. - REACTIONS SECONDAIRES DE L'α METHYLSTYRENE EN MILIEU HOMOGENE

Mis en présence de solutions aqueuses d'acide sulfurique de concentrations comprises entre 0, 5 et 3 moles par litre, l'α méthylstyrène s'hydrate facilement en diméthylphénylcarbinol à température ambiante en milieu homogène. Pour des concentrations d'α méthylstyrène de l'ordre de 10^{-4} mole par litre, l'hydratation est presque complète.

En milieu eau-paradioxanne à 40-60 en volume, la réaction prépondérante de l'α méthylstyrène en présence de concentrations d'acide sulfurique comprises entre 0, 8 et 1, 2 moles par litre, est sa dimérisation, mais il faut remarquer que dans ces essais la concentration d'α méthylstyrène est environ 300 fois plus grande qu'en milieu aqueux homogène.

6-11. - Hydratation de l'α méthylstyrène en milieu aqueux

a) Identification du diméthylphénylcarbinol (S ol)

La courbe 3 de la figure 16 représente le spectre ultra-violet d'une solution aqueuse acide dans laquelle on a introduit par charges successives 1, 6. 10^{-3} mole par litre d'α méthylstyrène et dont la densité optique a cessé d'évoluer. Les trois bandes d'absorption observées à 2 510, 2 560 et 2 610 angströms sont caractéristiques du groupe phényle monosubstitué et du diméthylphénylcarbinol comme le montre la comparaison avec le spectre de ce dernier (courbe 1 de la même figure), synthétisé par réaction du bromure de phénylmagnésium sur l'acétone et purifié par extraction à l'eau (chapitre 3-47). Par examen de la courbe 4 qui représente le spectre de l'α méthylstyrène on peut voir que ce dernier a réagi en quasi-totalité.

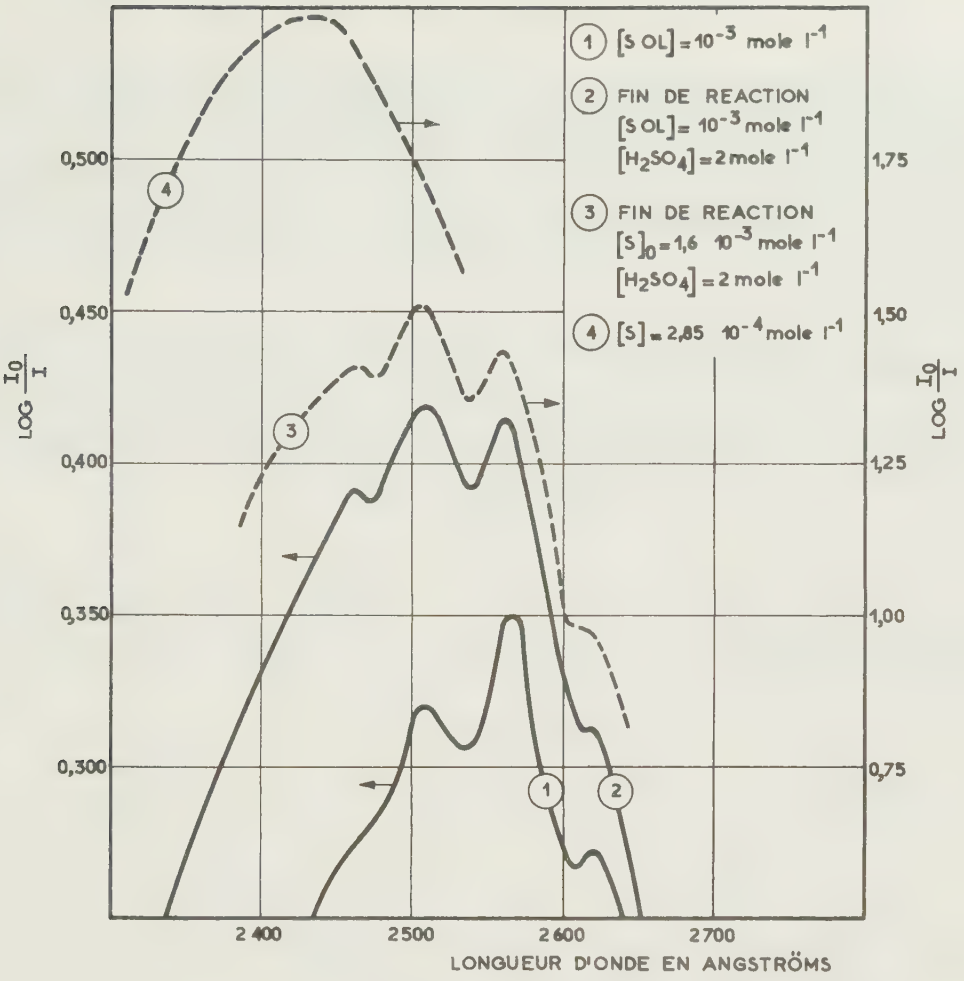
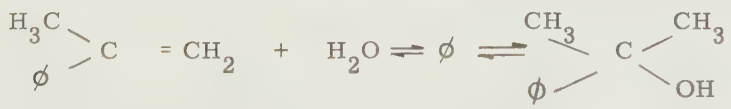


Fig.16.

b) Etude de l'équilibre et de la vitesse de réaction

- Du point de vue thermodynamique, l'équilibre d'hydratation de l'α méthylstyrène :



[32]

est presque complet à 25°C dans le sens de la formation de l'alcool et il est par conséquent difficile d'en déterminer la constante avec précision. La comparaison des spectres 1 et 2 de la figure 16 obtenus pour deux solutions aqueuses stables de diméthylphénylcarbinol, la première exempte d'acide sulfurique, la seconde en contenant 2 moles par litre, permet toutefois d'estimer que 3 % environ de l'alcool ont été déshydratés en α méthylstyrène, ce qui conduit pour la constante d'équilibre :

$$K' = K\,(H_2O) = \frac{[s\ ol]_e}{[s]_e}$$

à une valeur de l'ordre de 30.

Ceci est confirmé par le fait qu'un mélange synthétique contenant les proportions d'α méthylstyrène et de diméthylphénylcarbinol correspondant à l'équilibre donne un spectre U. V. stable en fonction du temps en présence d'acide sulfurique.

Ces faits expérimentaux corroborent les résultats obtenus récemment par PETERSON au cours d'une étude détaillée (31) ; en effet, à partir des valeurs des constantes de vitesse des réactions directe et inverse de l'équilibre [32] cet auteur a trouvé à 25°C une constante d'équilibre égale à 15 environ.

- Du point de vue cinétique les résultats présentés dans le tableau XX confirment que la réaction est pratiquement complète et montrent qu'elle est d'ordre un par rapport à l'α méthylstyrène comme le prouve la constance du coefficient k_S^0 calculé de proche en proche d'après la formule [33] à partir des valeurs des densités optiques (D) déterminées en fonction du temps (t) :

$$k_S^0 = \frac{2,303\ (\log D_1 - \log D_2)}{t_2 - t_1} \qquad [33]$$

La constante de vitesse d'hydratation de l'α méthylstyrène k_S^0 est affectée de l'exposant 0 pour rappeler qu'il s'agit d'une réaction parallèle à la réaction de PRINS qui n'implique pas le formol.

Tableau XX

HYDRATATION DE L'α METHYLSTYRENE EN MILIEU AQUEUX

T = 25°C $[s]_0 \# 2.10^{-4}$ mole l^{-1} $[H_2SO_4] = 2$ mole l^{-1}

t (mn)	D_t*	1 + log D_t	$k_S^0 = \frac{2,303\ (\log D_1 - \log D_2)}{t_2 - t_1}$
1	1,150	1,060	
2	1,030	1,014	0,105
4	0,845	0,927	0,097
6	0,685	0,838	0,104
8	0,570	0,756	0,095
10	0,470	0,672	0,097
12	0,390	0,591	0,092
14	0,320	0,505	0,099
16	0,265	0,423	0,095
18	0,220	0,343	0,092
20	0,185	0,268	0,088
22	0,155	0,190	0,090
26	0,105	0,020	0,099
30	0,075	-0,124	0,083
			k_S^0 moyen = 0,095

(*) D_t est la différence entre la densité optique déterminée à l'instant t et celle obtenue en fin de réaction qui est égale à 0,1.
On a effectué les mesures à λ = 2440 angströms.

En traitant de la même manière les résultats obtenus en présence de diverses concentrations d'acide sulfurique et d'acide perchlorique, on a montré que la constante de vitesse d'ordre 1 pour l'hydratation de l'α méthylstyrène varie linéairement avec la fonction d'acidité de HAMMET h_0 comme l'illustre la droite 1 de la figure 21 présentée plus loin. On note également que, pour les deux acides étudiés tout au moins, il n'y a pas d'effet spécifique d'acide puisque tous les points expérimentaux se trouvent sur une même droite dont l'équation :

$$\log k_S^0 = -1,10\ H_0 - 1,92 \qquad [34]$$

valable à 25°C et pour des valeurs de k_S^0 exprimées en mn^{-1}, est très voisine de celle trouvée récemment par PETERSON (31) ainsi qu'on peut le voir sur la figure 21.

On trouve dans le thèse de cet auteur toutes les indications utiles à propos du mécanisme de la réaction directe et inverse de l'équilibre d'hydratation de l'α méthylstyrène.

6-12. - Dimérisation de l'α méthylstyrène en milieu eau-paradioxanne à 40-60 % en volume

On a pu mettre en évidence la réaction de dimérisation en milieu aqueux, à température ambiante en présence d'acide sulfurique à des concentrations supérieures à 7 moles par litre,

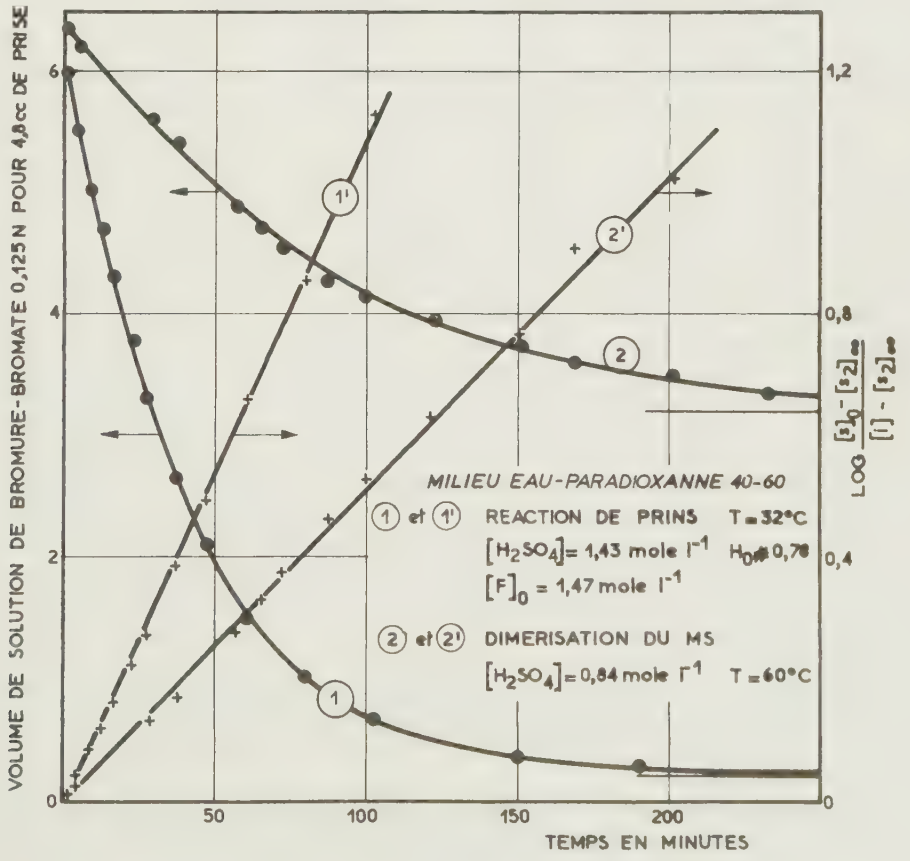


Fig.17

mais elle apparaît avec plus de netteté en milieu eau-paradioxanne où l'α méthylstyrène peut être dissous en concentration plus élevée. Dans ce milieu, la vitesse de disparition de l'α méthylstyrène mis en œuvre à raison de 0,1 mole par litre environ, a été suivie par mesure de l'indice de brome. Dans une gamme de concentrations en acide sulfurique comprises entre 0,80 et 1,20 mole par litre et à la température de 60°C, on constate qu'en fin d'expérience l'indice de brome a diminué de moitié, ce qui laisse penser que l'α méthylstyrène s'est transformé essentiellement en un dimère ; en effet, si la réaction d'hydratation dont on sait qu'elle est presque complète intervenait de manière valable, on mesurerait un indice de brome très inférieur. Par ailleurs, la formation du dimère est vérifiée par l'analogie des spectres ultraviolets du produit obtenu et du phényl-2 méthyl-4 pentène-1 préparé par dimérisation de l'α méthylstyrène en milieu acétique (chapitre 3-46).

Pour l'interprétation cinétique des courbes d'indices de brome obtenues en fonction du temps, dont l'une est illustrée par le graphique 2 de la figure 17, on a admis que, dans les conditions opératoires utilisées, la formation de diméthylphénylcarbinol qui n'a pu être mis en évidence est négligeable et que la dimérisation de l'α méthylstyrène est complète.

Dans cette hypothèse, on trouve que les résultats expérimentaux s'accordent bien avec un ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène en cinétique courante jusqu'à des taux d'avancement de l'ordre de 90 % comme le montre la droite intégrale 2' représentée dans la figure 17.

6-13. - Discussion des résultats relatifs aux réactions secondaires

Il apparaît en première analyse que la réaction de dimérisation est d'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène et obéit donc à la même cinétique que la réaction d'hydratation.

On sait, d'après les nombreux travaux de TAFT (37) relatifs à l'hydratation des oléfines, que c'est la formation de l'ion carbonium à partir d'un complexe π qui est limitative de la vitesse nette de transformation. On peut donc penser qu'il en est de même pour la dimérisation, à cette différence près que dans ce cas l'ion carbonium formé serait stabilisé par l'oléfine au lieu de l'eau. Ceci peut paraître surprenant à première vue en raison du fait qu'on opère toujours en présence d'un grand excès molaire d'eau par rapport à l'α méthylstyrène ; il faut cependant remarquer que le rapport molaire entre l'eau libre et l'oléfine qui est probablement à l'origine de la prépondérance de l'une ou l'autre des réactions, varie considérablement de l'une des deux séries d'expériences décrites ici à l'autre. Si l'on décompte l'eau engagée dans la solvatation du proton et qui, selon GLUECKAUF (20) existerait sous forme d'un tétramère, on trouve que la valeur de ce rapport passe de $1,8.10^{5}$ (milieu aqueux, $[H_2SO_4] = 2,01$ mole l^{-1}, $[s] = 3.10^{-4}$ mole l^{-1}) à $1,9.10^{2}$ (milieu eau-paradioxanne à 40-60 % en volume, $[H_2SO_4] = 0,84$ mole l^{-1} et $[s] = 0,1$ mole l^{-1}). On arriverait donc à la conclusion qualitative que cette variation très importante est à l'origine des différences de comportement de l'α méthylstyrène quand on passe du milieu aqueux au milieu eau-paradioxanne à 40-60 % en volume. Signalons en outre que la même remarque permet de rendre compte de la formation préférentielle de dimères d'oléfines en milieu concentré en acide minéral fort ou dans des solvants organiques (acide acétique, tétrahydrofuranne, etc.).

6-2. - CARACTERISTIQUES CINETIQUES DE LA REACTION DE FORMATION DU METHYLPHENYLDIOXANNE EN MILIEU HOMOGENE

Connaissant les constantes cinétiques essentielles des réactions secondaires auxquelles donne lieu l'α méthylstyrène, on peut aborder l'étude cinétique de la formation du méthylphényldioxanne en milieu homogène. Cette étude a été faite surtout dans le cas des solutions

aqueuses acides de formol, mais elle a été étendue, en ce qui concerne l'influence de la concentration en α méthylstyrène, au solvant mixte eau-paradioxanne à 40-60 % en volume. Pour des raisons de commodité expérimentale, c'est également dans le solvant mixte qu'a été déterminé l'incrément thermique de la réaction.

6-21. - Influence de la concentration en α méthylstyrène

a) En milieu aqueux

En raison des très faibles concentrations d'α méthylstyrène utilisées, le formol, même dilué, est toujours en grand excès par rapport à ce réactif. Toutefois, pour que la réaction principale étudiée soit bien la formation du méthylphényldioxanne, on a mis en œuvre des concentrations en formol assez élevées, de l'ordre de 8 moles par litre.

Les résultats présentés dans la figure 18 montrent que la disparition de l'α méthylstyrène est d'ordre 1. En effet, le logarithme de la différence de densités optiques entre le temps t et la fin de la réaction ($D_t - D\infty$), qui est proportionnel à la concentration de l'α méthylstyrène présent au temps t, varie linéairement en fonction de ce dernier. A partir de la pente de la droite on trouve que la constante de vitesse de disparition de l'α méthylstyrène (k_S^*) est égale à 0, 126 mn^{-1}, valeur nettement supérieure à celle de la constante de vitesse d'hydratation mesurée dans les mêmes conditions opératoires, à la présence du formol près, comme il ressort en particulier de la figure 19 donnée plus loin. L'hydratation étant d'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène et la réaction globale dans laquelle la réaction de PRINS - c'est-à-dire essentiellement la formation du méthylphényldioxanne - est prépondérante, l'étant également, on en conclut que cette dernière est d'ordre 1 par rapport au même réactif :

$$-\frac{d[s]}{dt} = k_S^*[s]$$

avec :

$$k_S^* = k_S^0 + k_S [F]_0^p \qquad [35]$$

où :

k_S^* est la constante globale d'ordre 1 de disparition de l'α méthylstyrène ;

k_S^0 est la constante d'ordre 1 de formation de l'alcool ;

$k_S [F]_0^p$ est la constante d'ordre 1 de formation du dioxanne comme en milieu pseudo-homogène.

Ces constantes restant par ailleurs fonctions de l'acidité et de la température.

b) En milieu eau-paradioxanne à 40-60 % en volume

L'α méthylstyrène étant beaucoup plus soluble en milieu eau-paradioxanne, on peut, dans ce milieu, suivre la réaction par indice de brome. Celui-ci ne permet pas cependant de distinguer entre l'α méthylstyrène et son dimère ; pour utiliser les résultats du dosage, il faut donc connaître une relation entre leurs concentrations ou, à défaut la poser par hypothèse et la vérifier sur les résultats expérimentaux.

En vertu des résultats précédents, on peut supposer que la disparition de l'α méthylstyrène, que ce soit par réaction de PRINS en présence de concentrations assez importantes de

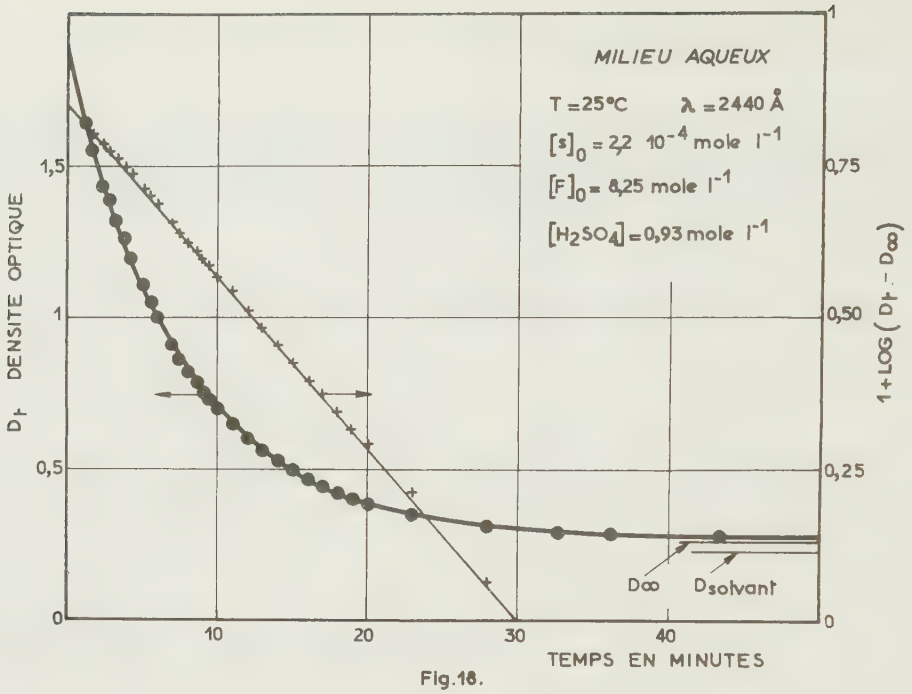

MILIEU AQUEUX
T = 25°C
λ = 2440 Å
[s]0 = 2,2 10-4 mole l-1
[F]0 = 8,25 mole l-1
[H2SO4] = 0,93 mole l-1
D∞
Dsolvant
DENSITE OPTIQUE Dt
1 + LOG (Dt - D∞)
TEMPS EN MINUTES
0
0,5
1
1,5
0,25
0,50
0,75
1
10
20
30
40

Fig.18.

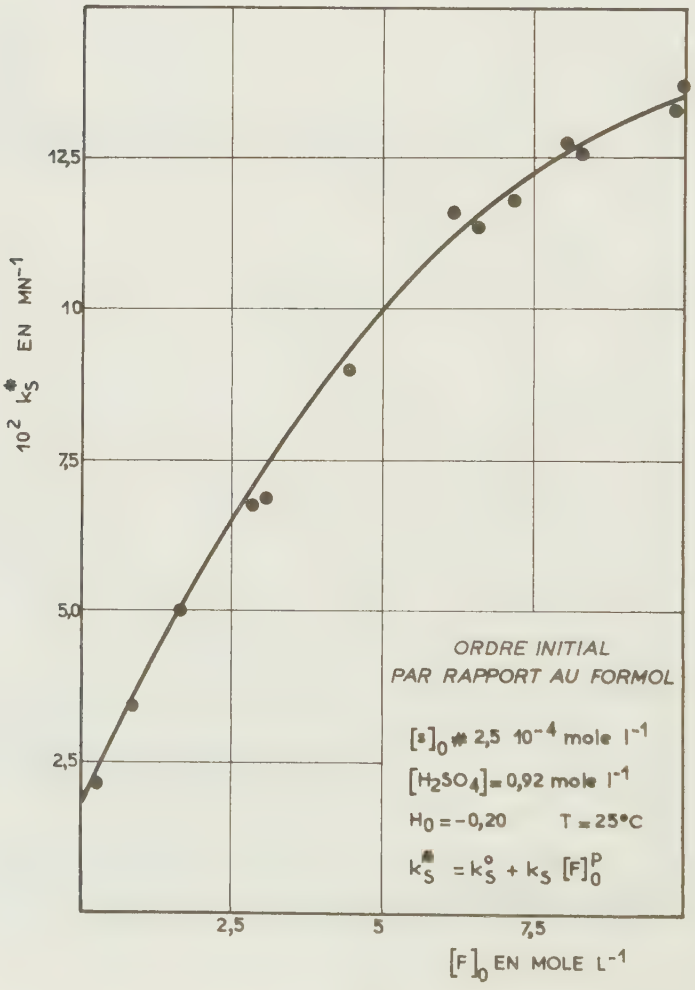

ORDRE INITIAL
PAR RAPPORT AU FORMOL
[s]0 # 2,5 10-4 mole l-1
[H2SO4] = 0,92 mole l-1
H0 = -0,20
T = 25°C
k*S = k°S + kS [F]0P
10² k*S EN MN-1
[F]0 EN MOLE L-1
2,5
5,0
7,5
10
12,5
2,5
5
7,5

Fig.19.

formol, par hydratation ou par dimérisation, est d'ordre 1 par rapport à l'oléfine. Dans ces conditions, la vitesse de formation de chacun des produits représente à tout instant une fraction constante de la vitesse de disparition de l'α méthylstyrène et on peut écrire pour le dimère, en représentant par $[s]_0 - [s]$ l'ensemble des produits formés :

$$\frac{[s_2]}{[s]_0 - [s]} = \frac{[s_2]_\infty}{[s]_0}$$

ou encore :

$$[s_2] = [s_2]_\infty \left(1 - \frac{[s]}{[s]_0} \right) \qquad [36]$$

La relation précédente n'est valable que dans la mesure où le dimère ne réagit pratiquement pas par réaction de PRINS, ce que l'on a vérifié expérimentalement.

Si $[i] = [s] + [s_2]$ est la concentration totale en oléfine déterminée par indice de brome, on trouve à partir de la relation précédente (36) que :

$$[s] = \frac{[i] - [s_2]_\infty}{[s]_0 - [s_2]_\infty} [s]_0 \qquad [37]$$

En reportant cette valeur dans la forme intégrale :

$$k_S^* t = 2,303 \log \frac{[s]_0}{[s]}$$

où k_S^* est, comme en milieu aqueux homogène, la constante globale de disparition de l'α méthylstyrène, on arrive à l'expression suivante directement utilisable en pratique :

$$k_S^* t = 2,303 \log \frac{[s]_0 - [s_2]_\infty}{[i] - [s_2]_\infty} \qquad [38]$$

Un exemple d'application de la formule [38] est illustré dans la figure 17 déjà mentionnée à propos de la dimérisation de l'α méthylstyrène. En présence d'une concentration en formol de 1,47 mole l^{-1}, la droite 1' montre que les résultats expérimentaux vérifient bien la relation établie, ce qui justifie les hypothèses avancées ; on constate de plus, d'après la concentration en dimère finale, que la réaction de dimérisation représente moins de 10 % de la réaction globale.

En définitive, tant en milieu aqueux qu'en milieu eau-paradioxanne à 40-60 % en volume, la réaction de PRINS est d'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène.

6-22. - Influence de la concentration en formol en milieu aqueux

Pour étudier l'influence de la concentration du formol en milieu aqueux on a déterminé la constante de vitesse d'ordre 1 de disparition de l'α méthylstyrène dans une série d'expériences effectuées à température et concentration d'acide constantes, mais à des concentrations de formol différentes, comprises entre 0 et 10 moles par litre.

On a représenté dans la figure 19 la constante globale d'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène en fonction de la concentration totale en formol mesurée par dosage au sulfite. La

figure montre que, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre en raison des résultats obtenus en milieu hétérogène, l'ordre initial apparent par rapport au formol est inférieur à 1 et on note, en outre, que l'hydratation de l'α méthylstyrène, représentée par le décalage de la courbe dans le sens des ordonnées croissantes, n'est pas négligeable, particulièrement à faible concentration de formol. Une telle valeur de l'ordre initial apparent par rapport au formol apparaît immédiatement comme une conséquence du comportement particulier et relativement mal connu du formol en solution aqueuse. La nature des solutions de formol dans l'eau a fait l'objet de nombreux travaux qui montrent tous que le formol non hydraté et sous forme monomère n'y subsiste qu'en concentrations infimes comme en témoigne d'ailleurs sa très faible tension de vapeur, même en solution aqueuse concentrée. Ainsi, par exemple, à 60°C, pour une concentration totale en formol de 28 % en poids, la teneur en monomère anhydre est de 0,025 % en poids et la pression partielle de monomère n'atteint que la valeur 1,2 cm de mercure (41). On s'accorde pour reconnaître qu'en solution très diluée dans l'eau, il existe principalement sous la forme de son hydrate, le méthylèneglycol $CH_2(OH)_2$; à mesure qu'on augmente sa concentration, il apparaît d'autres formes hydratées $HO(CH_2O)_nH$ contenant un nombre croissant de molécules de monomère. Tous ces hydrates du formol, y compris le méthylèneglycol, donnent lieu entre eux à une série d'équilibres chimiques catalysés par les acides et les bases et, dans les conditions opératoires du présent travail, c'est-à-dire en milieu acide relativement concentré, on peut considérer ces équilibres comme constamment établis.

On trouve dans la littérature des données concernant les concentrations des hydrates du formol existant à l'équilibre en l'absence d'acide minéral fort. AUERBACH et BARSCHALL (4) estiment, sur la base d'une étude cryoscopique, qu'à 20°C la constante d'équilibre entre le méthylèneglycol, l'eau et les formes polymériques représentées globalement par le trioxyméthylèneglycol est égale à :

$$K = \frac{(CH_2(OH)_2)^3}{(H(CH_2O)_3OH)(H_2O)^2} = 0,026 \qquad [39]$$

Dans la mesure où l'on admet que la constante d'équilibre [39] est bien représentative de l'état du formol en milieu aqueux et que l'acide sulfurique en concentration égale à 1 mole par litre environ ne modifie pas la position de l'équilibre, on peut calculer pour une teneur en formol donnée la concentration en méthylèneglycol. Les résultats de ce calcul qui implique également la connaissance des densités des solutions aqueuses de formol sont présentés dans le tableau XXI.

ILICETO (28) propose d'autre part une méthode directe de dosage chimique du méthylèneglycol qui est basée sur le fait que la vitesse d'échange entre le monomère et les différentes formes polymériques hydratées est minimum à pH compris entre 3 et 4. Dans ce cas le dosage est effectué en milieu tampon acide acétique acétate de soude, avec du bisulfite de soude qui ne réagit qu'avec le méthylèneglycol, et l'auteur tient compte dans le résultat final des faibles déplacements d'équilibre dus à la mesure. Les valeurs déterminées par cette technique sont présentées dans le tableau XXI où l'on a également indiqué les résultats récents et très détaillés que SKELL et SUHR (35) ont obtenu au cours d'une étude par résonance magnétique nucléaire de solutions de formol dans l'eau lourde. Dans ce dernier cas on a donné de plus, dans la dernière colonne du tableau, la somme des concentrations de toutes les formes possibles du formol. Bien que légèrement différentes, surtout pour les teneurs élevées en formol, on voit que les concentrations en méthylèneglycol déterminées par les trois techniques envisagées augmentent de plus en plus lentement lorsque la concentration totale en formol croît et si le méthylèneglycol est effectivement la forme prépondérante du formol en milieu dilué, ce sont au contraire les polymères qui prédominent en milieu concentré. On est alors amené

à faire un rapprochement entre la variation de la constante de vitesse d'ordre 1, k_S^*, par rapport à l'α méthylstyrène en fonction de la concentration totale du formol compté comme monomère (figure 19), et la variation de la concentration de méthylèneglycol ou de formol hydraté sous toutes ses formes en fonction également de la concentration totale de formol.

Tableau XXI

(F) mole l^{-1}	d_4^{18}	$CH_2(OH)_2$ mole l^{-1}			$(CH_2O)_nH_2O$ mole l^{-1}
		d'après AUERBACH et BARSCHALL (4)	d'après ILICETO (28)	d'après SKELL et SUHR (35)	
1	1,007	0,95	0,92	0,84	0,92
2	1,017	1,74	1,59	1,50	1,75
3	1,026	2,30	2,12	2	2,50
4	1,035	2,78	2,50	2,36	3,10
5	1,043	3,22	2,80	2,62	3,65
6	1,052	3,55	3,05	2,85	4,15
7	1,060	3,83	3,25	3,02	4,60
8	1,068	4,02	3,45	3,18	4,95
9	1,076	4,15	3,64	3,30	5,30

Dans la figure 20, on a porté graphiquement la constante de vitesse d'ordre 1, k_S^*, obtenue par lecture de la figure 19 en fonction de la concentration réelle en méthylèneglycol (courbe 1) et de la somme des concentrations des différentes formes du formol (courbe 2) en se basant pour les valeurs des concentrations sur les résultats récents de SKELL et SUHR (35) et en admettant qu'ils sont valables en présence d'une mole par litre environ d'acide sulfurique. Dans le premier cas, la courbure est inversée par rapport à la figure 19 et l'on est tenté d'attribuer l'accélération relative de la réaction au changement de milieu provoqué par ailleurs par la présence du formol en quantités croissantes, par analogie avec ce qui se passe dans la dépolymérisation du trioxanne (40). A l'inverse, la courbe 2 peut être assimilée en bonne approximation à une droite qui pourrait traduire un ordre franc, égal à 1, par rapport à la somme des concentrations des différentes formes hydratées du formol et l'effet de la modification du milieu devrait, dans cette hypothèse, être quasi linéaire par rapport à la même somme de concentrations.

En raison de la complexité des solutions de formol et de l'imbrication des différents effets dont on peut admettre l'existence, il n'est pas possible dans l'état actuel de nos connaissances de proposer mieux que des explications qualitatives ou, quantitativement, des corrélations dont la signification fondamentale n'est pas démontrée. Le résultat relatif à la somme des concentrations de toutes les formes du formol paraît cependant mériter un intérêt particulier en raison de la quasi-linéarité obtenue et parce qu'il est naturel d'attribuer des réactivités comparables à des formes chimiques très analogues dans leur structure et leur fonction, et au surplus en équilibre labile entre elles.

Toutes les difficultés décrites font que des conclusions quant à l'ordre vrai de la réaction de PRINS, tirées des essais à forte concentration en formol, sont encore sujettes à interprétation. A basse concentration de formol, au contraire, l'ordre cherché peut être déterminé

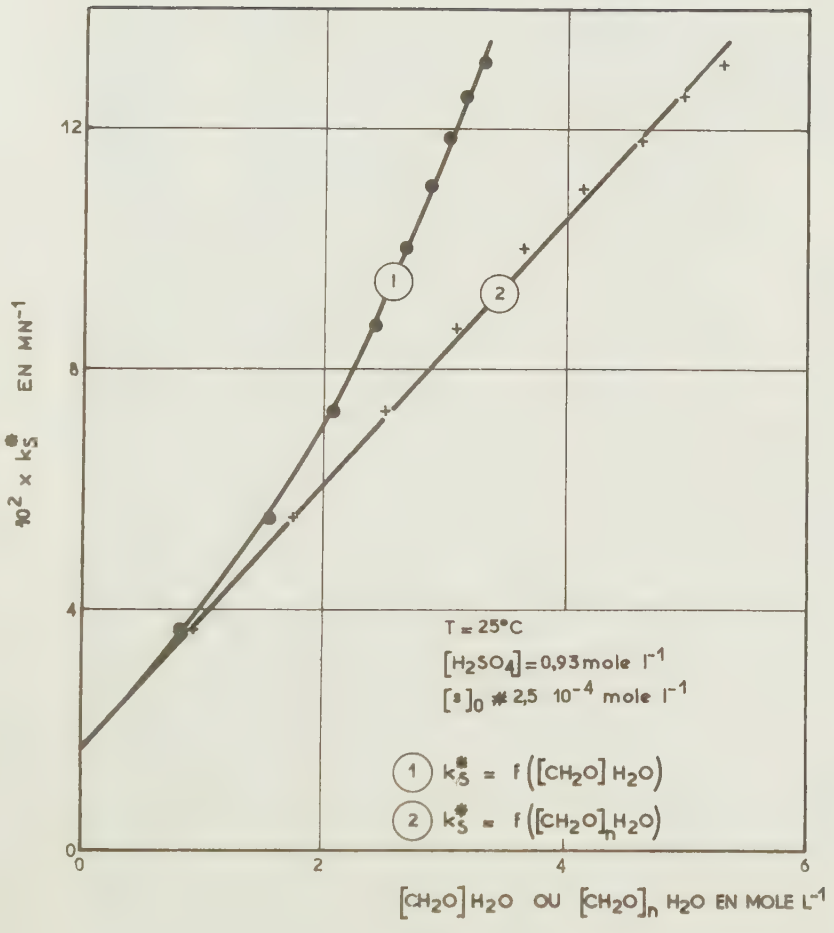

$10^2 \times k_S^*$ EN MN^{-1}
12
8
4
0
0
2
4
6
T = 25°C
$[H_2SO_4]$ = 0,93 mole l^{-1}
$[s]_0$ # 2,5 10^{-4} mole l^{-1}
1 k_S^* = f ($[CH_2O]H_2O$)
2 k_S^* = f ($[CH_2O]_nH_2O$)
$[CH_2O]H_2O$ OU $[CH_2O]_nH_2O$ EN MOLE L^{-1}

Fig.20.

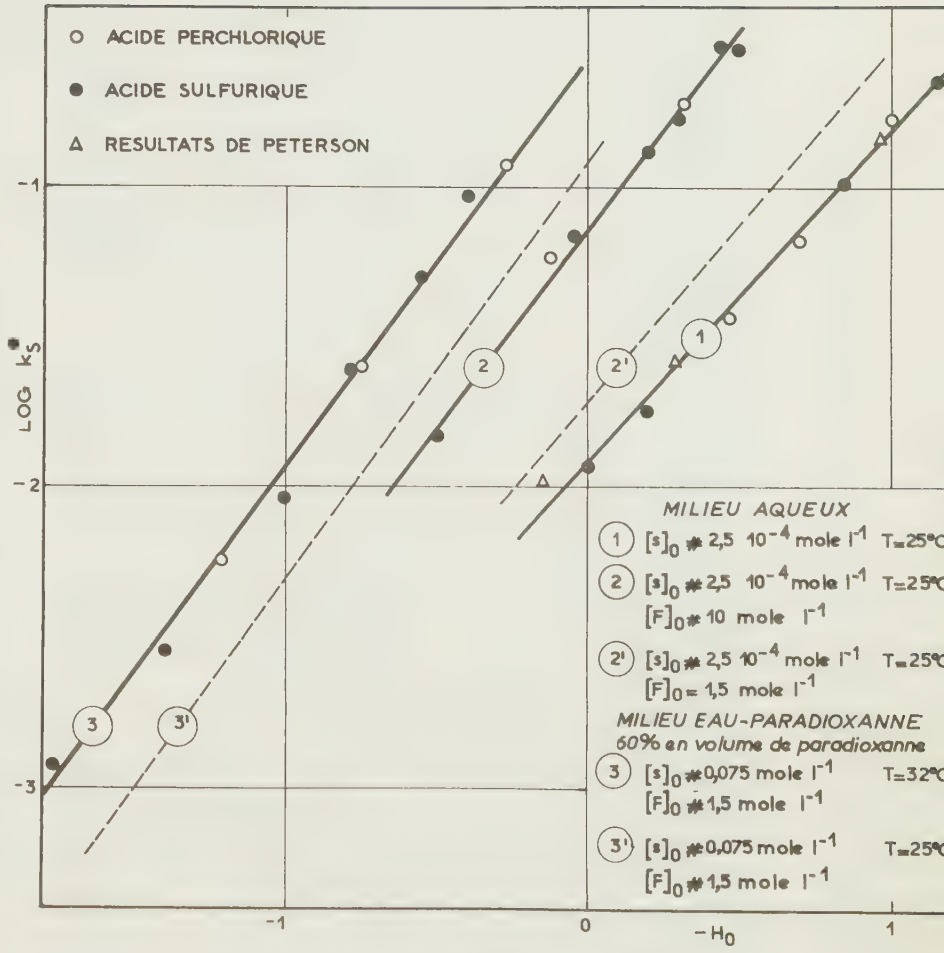

ACIDE PERCHLORIQUE
ACIDE SULFURIQUE
RESULTATS DE PETERSON
LOG k_S^*
-1
-2
-3
-1
0
1
$-H_0$
MILIEU AQUEUX
1 $[s]_0$ # 2,5 10^{-4} mole l^{-1} T=25°C
2 $[s]_0$ # 2,5 10^{-4} mole l^{-1} T=25°C
$[F]_0$ # 10 mole l^{-1}
2' $[s]_0$ # 2,5 10^{-4} mole l^{-1} T=25°C
$[F]_0$ = 1,5 mole l^{-1}
MILIEU EAU-PARADIOXANNE
60% en volume de paradioxanne
3 $[s]_0$ # 0,075 mole l^{-1} T=32°C
$[F]_0$ # 1,5 mole l^{-1}
3' $[s]_0$ # 0,075 mole l^{-1} T=25°C
$[F]_0$ # 1,5 mole l^{-1}

Fig.21.

avec une sécurité suffisante puisque les effets de changement de milieu deviennent insensibles. En phase homogène on se heurte alors à d'autres difficultés, expérimentales cette fois, qui proviennent de ce que l'hydratation de l'α méthylstyrène prend une importance relative exagérée. Par contre, en système hétérogène, la situation de ce côté est beaucoup plus satisfaisante puisqu'on peut opérer avec des concentrations en formol de l'ordre de 1 mole par litre ou même moins. Il en résulte qu'en ce qui concerne l'ordre par rapport au formol, ce sont les conclusions auxquelles a conduit l'étude en système hétérogène qui sont les plus dignes de confiance et que cet ordre est fondamentalement égal à 1.

6-23. - Influence des acides minéraux forts sur la vitesse de réaction

De même qu'en milieu hétérogène, on constate en milieu homogène que, toutes conditions identiques par ailleurs, la vitesse de réaction croît lorsque l'acide minéral fort est utilisé en concentration plus grande et que l'augmentation de la vitesse est plus rapide que celle de la concentration d'acide, dans le domaine étudié qui va de 0, 2 à 1, 5 moles par litre. Dans ces conditions, on est amené à chercher une relation entre la constante de vitesse d'ordre un, k_S^*, et des fonctions de l'acidité du milieu telles que celle de HAMMETT H_0 ou encore J_0 dont la définition est analogue mais se réfère à l'ionisation des bases secondaires, accompagnée de la perte d'une molécule d'eau.

Dans le cas présent, il n'est pas possible, de nouveau, de mettre en évidence une relation établie avec certitude entre la constante de vitesse et l'une ou l'autre des fonctions d'acidité du fait que, dans les milieux contenant du formol, celui-ci se combine aux indicateurs normalement utilisés pour déterminer les fonctions d'acidité et fausse toute mesure. Cependant, un travail antérieur (40) a montré qu'en première approximation, la fonction H_0 dans une solution aqueuse de formol varie, pour une concentration fixée de ce dernier, de manière sensiblement parallèle à celle qu'on mesure pour la même concentration d'acide dans l'eau, en l'absence de formol (30 a).

Si donc on trouve que le logarithme de la constante de vitesse varie linéairement avec la fonction d'acidité H_0, avec une pente voisine de 1, on pourra donner à un tel résultat la valeur d'une indication sérieuse quant à la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de l'acidité du milieu.

Les expériences ont été effectuées dans deux milieux, l'eau et le mélange eau-paradioxanne à 40-60 % en volume. Dans ce dernier cas on a fait la même hypothèse qu'en milieu aqueux pour la variation provoquée par la présence du formol et utilisé les valeurs des fonctions d'acidité déterminées récemment (39). Les résultats sont représentés dans la figure 21 pour deux acides forts, sulfurique et perchlorique. On a également donné graphiquement dans la figure la relation analogue obtenue dans l'hydratation de l'α méthylstyrène et déjà mentionnée (droite 1). On constate sur les droites 2 et 3 que, pour les deux milieux considérés, les relations cherchées sont linéaires et indépendantes de la nature de l'acide fort. L'effet spécifique observé en milieu hétérogène est donc purement apparent et doit être attribué, comme on l'a indiqué, à la variation de solubilité de l'α méthylstyrène en solution aqueuse selon la nature de l'acide minéral fort.

A 25°C, en milieu aqueux et pour une concentration de formol de 10 moles par litre, la constante de vitesse peut être représentée, d'après la figure 21, par :

$$\log k_S^* = - 1,34\ H_0 - 1,15$$

k_S^* étant la constante de vitesse d'ordre 1 mesurée par la consommation de l'α méthylstyrène, exprimée en mn^{-1} et dans la valeur de laquelle la réaction de PRINS proprement dite représente au moins 85 %.

De même, à 32°C, en milieu eau-paradioxanne à 40-60 % en volume et pour une concentration de formol de 1, 5 moles par litre, on a la relation :

$$\log k_S^* = - 1,39\ H_0 - 0,56$$

dans laquelle k_S^* a la même signification que ci-dessus, la réaction de PRINS comptant pour environ 90 %.

Compte tenu des hypothèses faites, il serait illusoire de chercher à préciser la signification fondamentale de la pente des droites obtenues.

Pour comparer plus directement ces deux relations, on a ramené les constantes de vitesse à des conditions opératoires identiques, 25°C et 1, 5 mole par litre de formol, sur la base de l'ordre initial par rapport au formol et de l'incrément thermique mesuré comme indiqué plus bas. On a ainsi obtenu les droites 2' et 3' de la figure 21, relatives respectivement au milieu aqueux et au mélange eau-paradioxanne. Il subsiste entre ces deux droites un décalage qui correspond à un effet spécifique de solvant identique en sens et semblable en importance à celui qui a été mis en évidence pour la dépolymérisation du trioxanne dans les mêmes milieux (40).

Si, pour comparaison, on procède de la même façon avec la fonction d'acidité J_0, on obtient également des droites en milieu aqueux pour l'hydratation de l'α méthylstyrène et pour la réaction de PRINS sur le même réactif, avec des pentes égales respectivement à - 0, 66 et - 0, 8. Cependant, dans le cas de J_0, on ne possède aucun renseignement sur la relation qui existe entre ses valeurs dans l'eau et celles qu'elle prend lorsque la solution contient du formol ; on ne peut donc attribuer aux relations linéaires obtenues plus qu'une signification formelle. En ce qui concerne l'hydratation, une pente de - 0, 66 est peu plausible et la relation observée avec H_0, qui conduit à une pente - 1, 10, est plus satisfaisante (graphique figure 21); on peut ajouter à ce propos que PETERSON (31) a montré récemment sans ambiguïté possible, en étudiant un domaine d'acidité plus large, que c'est la fonction H_0 et non J_0 qui permet de rendre compte des résultats. Pour la réaction de PRINS, une pente de - 0, 8, pour autant qu'elle corresponde à la réalité, ne peut être aussi nettement écartée a priori, en l'absence de renseignements complémentaires.

6-24.- Influence de la température

Pour des raisons expérimentales, liées en particulier à la possibilité d'utiliser des concentrations plus grandes en oléfine et de suivre la réaction par mesure de l'indice de brome, l'incrément thermique de la réaction du formol sur l'α méthylstyrène a été établi en milieu eau-paradioxanne 40-60 % en volume. La constante de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène a été déterminée à une série de températures comprises entre 30 et 55°C, en présence de concentrations constantes de formol et d'acide sulfurique (1, 5 et 1, 15 moles par litre respectivement). A partir des résultats présentés dans la figure 14 sous la forme linéaire habituelle de l'équation d'ARRHENIUS, on calcule un incrément thermique de 20, 5 kilocalories par mole.

7. - DISCUSSION DES RESULTATS

L'objet de la recherche dont les résultats ont été présentés ci-dessus était tout d'abord de déterminer sur un cas concret dans quelle mesure il est possible d'exploiter sur le plan cinétique les données obtenues dans des conditions s'inspirant de la pratique industrielle, par comparaison avec des techniques de recherche plus classiques. Au cours de cette étude un certain nombre d'éléments fondamentaux ont en outre été recueillis, permettant d'établir le schéma réactionnel et donnant des indications sérieuses sur le mécanisme de la transformation. Ce sont ces deux aspects du travail qu'on examinera successivement dans ce chapitre.

7-1. - COMPARAISON DES ETUDES EN SYSTEME HETEROGENE ET EN SYSTEME HOMOGENE

Selon la caractéristique cinétique considérée, les conclusions brutes des études effectuées en systèmes pseudo-homogène ou homogène ne sont pas toujours identiques.

En ce qui concerne l'ordre par rapport à l'α méthylstyrène, l'accord est très satisfaisant. On trouve qu'il est égal à 1, aussi bien dans l'un des systèmes que dans l'autre, que ce soit en cinétique initiale ou en cinétique courante, et le résultat reste encore le même lorsqu'on modifie la nature du milieu homogène. On remarquera également que le passage d'un système à l'autre n'entraîne pas de variation importante de l'incrément thermique.

Par contre, il n'en va pas de même pour l'influence de la concentration en formol et de l'acidité. L'ordre apparent par rapport au formol varie considérablement selon qu'on opère dans un système ou dans l'autre puisqu'on mesure un ordre compris entre 1 et 2 en milieu hétérogène (courbe 3 de la figure 10) contre environ 0,8 en milieu homogène (fig. 19) pour une même concentration d'acide sulfurique et une même gamme de concentrations de formol, et cette différence ne peut être aucunement mise en relation avec le comportement particulier du formol en solution aqueuse qui intervient comme facteur commun dans la comparaison. De même, à propos de l'influence des acides forts, on observe en milieu hétérogène un effet spécifique d'acide qui disparaît en système homogène.

Enfin, la réaction secondaire d'hydratation de l'α méthylstyrène prend une grande importance en milieu homogène alors qu'elle n'apparaît pas en système hétérogène.

On a déjà signalé que l'apparente discordance des résultats relatifs au formol était due à la variation de solubilité de l'α méthylstyrène lorsqu'on passe d'un milieu aqueux exempt de formol au milieu aquo-organique qui résulte de la présence du formol à raison de 30 % en poids. Pour vérifier ce point, on a mesuré à 25°C la concentration d'α méthylstyrène à saturation dans des solutions aqueuses de formol à des concentrations comprises entre 0 et 9 moles par litre. On voit par les résultats présentés plus bas dans le tableau XXII que la solubilité de l'oléfine varie d'un facteur de 4 environ entre les cas extrêmes. La réaction étant d'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène, il en résulte un ordre supplémentaire apparent, reporté sur le formol, de 0,6 environ. On rend compte ainsi d'un ordre apparent vis-à-vis du formol compris entre 1 et 2 dans un large domaine de concentration, en milieu pseudo-homogène. Cet ordre

n'a donc pas d'intérêt fondamental pour la réaction et n'est utile à connaître que pour une description formelle du système réactionnel en vue d'une application industrielle éventuelle. Cependant, lorsqu'on opère avec de faibles concentrations de formol, l'ordre mesuré reprend toute sa signification car les variations de composition de la phase aqueuse sont alors négligeables vis-à-vis de la solubilité de l'α méthylstyrène. L'ordre réel est égal à 1 et ce résultat prend d'autant plus d'importance qu'on ne le vérifie qu'avec difficulté en milieu homogène en raison de la prépondérance de la réaction d'hydratation à faible concentration de formol et du comportement particulier de ce dernier à forte concentration.

Pour contrôler la cohérence des deux études cinétiques, il est intéressant d'approfondir la comparaison des deux séries d'expériences envisagées, effectuées en présence d'une même concentration d'acide sulfurique, après avoir ramené la courbe 3 de la figure 10 à 25°C à l'aide de l'incrément thermique mesuré en système hétérogène. Les valeurs des vitesses spécifiques sont rassemblées dans le tableau XXII ; sachant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène, les constantes de vitesse d'ordre 1 sont calculées sur la base de l'expression couramment utilisée en milieu hétérogène :

$$v_{F,0} = -(1 + \varphi [F]_0)\left(\frac{d[F]}{dt}\right)_0 = k_F [F]_0^p [s]_0$$

et des valeurs de la solubilité limite de l'α méthylstyrène en fonction de la concentration de formol. En prenant un rapport molaire des consommations de formol et d'oléfine de 2, on en tire la valeur correspondante de la constante de vitesse d'ordre 1 mesurée sur l'α méthylstyrène. C'est cette dernière qui doit être comparée à la constante d'ordre 1 obtenue en milieu homogène et tirée des résultats de la figure 19, déduction faite de la constante de vitesse de la réaction d'hydratation, supposée insensible au changement de milieu lié à la variation de concentration du formol.

Tableau XXII

COMPARAISON DES ETUDES CINETIQUES

T = 25°C $\quad [H_2SO_4] = 0,93$ mole l^{-1}

Milieu pseudo-homogène					Milieu homogène	$\frac{k_S \text{ hétérogène}}{k_S \text{ homogène}}$
$(F)_0$ mole l^{-1}	$10^4 (s)_0$ mole l^{-1}	$10^5 v_{F,0}$ mole l^{-1} mn^{-1}	$10^2 k_F (F)_0^p$ mn^{-1}	$10^2 k_S (F)_0^p$ mn^{-1}	$10^2 k_S (F)_0^p$ mn^{-1}	
0	7,8					
1	9,3	2,57	2,8	1,4	1,85	0,76
2	10,1	5,45	5,4	2,7	3,60	0,75
3	12,4	9,15	7,4	3,7	5,20	0,71
4	14,4	13,4	9,3	4,65	6,65	0,70
5	16,4	18,5	11,3	5,65	7,90	0,72
6	18,8	24,5	13,0	6,50	9,05	0,72
7	21,7	32,5	15,0	7,50	9,95	0,75
8	25	43,3	17,3	8,65	10,65	0,81
9	30	57,5	19,1	9,55	11,30	0,84

On trouve ainsi que les constantes d'ordre 1 mesurées dans les deux systèmes restent dans un rapport invariable à 10 % près environ dans tout le domaine de concentrations en formol et à moins de 5 % près entre 0 et 7 moles par litre.

La valeur du rapport obtenu, égale à 0,75 est cependant différente de celle qu'on attend en théorie, c'est-à-dire 1, et ceci amène à mettre en cause l'influence de l'acide sur la solubilité de l'α méthylstyrène dans la phase aqueuse. Il n'est pas possible de mesurer directement cette dernière en raison de l'évolution rapide des solutions par suite des réactions d'hydratation et de PRINS, mais on peut l'estimer à partir des travaux de DENO et PERIZZOLO (14) qui ont montré que la limite de solubilité des substances dont la nature est très voisine de celle de l'α méthylstyrène (benzène, diphénylméthane) diminue lorsqu'on passe de l'eau pure à des solutions aqueuses d'acide fort contenant jusque 20 % en poids de celui-ci. D'après leurs résultats, on peut prévoir que pour la concentration d'acide sulfurique utilisée dans les essais du tableau XXII, soit 0,93 mole par litre, les valeurs données pour la concentration à saturation d'α méthylstyrène $[s]_0$ à 25°C devraient être diminuées de 30 % environ. La constante de vitesse d'ordre 1 qu'on calcule en système hétérogène devrait par conséquent être augmentée d'autant et on arriverait ainsi en définitive à un rapport des constantes mesurées dans les deux milieux très voisins de 1.

C'est à la même influence qu'il faut attribuer l'effet spécifique d'acide observé en système hétérogène, la solubilité de l'α méthylstyrène en phase aqueuse dépendant également de la nature de l'acide fort.

Sur le plan des caractéristiques cinétiques de la réaction de PRINS, les deux études sont donc cohérentes et les discordances constatées purement apparentes. Elles font nettement ressortir cependant qu'il y a lieu de prendre beaucoup de précautions dans l'interprétation des données cinétiques obtenues à partir d'un système réactionnel pseudo-homogène si l'on veut éviter d'aboutir à des conclusions aberrantes du point de vue fondamental.

En ce qui concerne le schéma réactionnel, il reste une incompatibilité à lever puisque, à l'opposé de ce qu'on observe en système pseudo-homogène, on décèle en milieu homogène l'intervention de réactions secondaires d'hydratation et même, dans le mélange eau-paradioxanne, de dimérisation de l'α méthylstyrène.

On a déjà précisé que la dimérisation mise en évidence dans le solvant mixte eau-paradioxanne à 40-60 % en volume devait être mise en relation avec le rapport oléfine/eau libre qui est alors très élevé relativement à sa valeur en milieu aqueux modérément concentré en acide.

La raison pour laquelle l'hydratation de l'α méthylstyrène ne se manifeste pas expérimentalement lorsqu'on opère en système hétérogène apparaît si l'on explicite la constante thermodynamique de l'équilibre d'hydratation en milieu aqueux (aq) et en milieu organique (org) :

$$K = \frac{a_{S\ ol}}{a_S\ a_{H_2O}} = \frac{1}{a_{H_2O}} \frac{[s\ ol]}{[s]} \frac{(f_{S\ ol})_{aq}}{(f_S)_{aq}} = \frac{1}{a\ H_2O} \frac{[S\ ol]}{[S]} \frac{(f_{S\ ol})_{org}}{(f_S)_{org}} \qquad [40]$$

a et f représentant respectivement l'activité et le coefficient d'activité.

A partir des égalités [40] il vient pour les concentrations à l'équilibre :

$$\frac{[S\ ol]}{[S]} = \frac{[s\ ol]}{[s]} \cdot \frac{(f_{S\ ol})_{aq}}{(f_{S\ ol})_{org}} \Big/ \frac{(f_S)_{aq}}{(f_S)_{org}} \qquad [41]$$

Dans le membre de droite de cette expression le rapport des concentrations [s ol] / [s] en phase aqueuse est de l'ordre de 15, d'après les données de PETERSON [31] et le quotient des rapports des coefficients d'activité du diméthylphénylcarbinol et de l'α méthylstyrène peut être assimilé en bonne approximation au rapport des solubilités limites de l'α méthylstyrène et du diméphylphénylcarbinol purs en phase aqueuse à 25°C si l'on admet que le mélange de ces composés est idéal. Comme l'α méthylstyrène est 160 fois moins soluble que le diméthylphénylcarbinol l'expression [41] s'écrit :

$$\frac{[S\ ol]}{[S]} = \frac{15}{160} \# 0,09$$

On voit donc qu'en phase organique le rapport des concentrations à l'équilibre [S ol] / [s] est très faible et correspond à un taux de conversion de l'α méthylstyrène en diméthylphénylcarbinol de 9 % environ. La réaction d'hydratation étant exothermique cette valeur est surévaluée dans le cas considéré puisqu'elle est relative à 25°C alors que les expériences du présent travail ont été effectuées entre 65 et 90°C. Lorsqu'on opère en système hétérogène, l'alcool dérivant de l'α méthylstyrène ne peut donc représenter en phase organique qu'une faible fraction de celui-ci, à l'équilibre. On comprend qu'il n'ait pas été possible de l'isoler dans ces conditions, d'autant plus que l'équilibre n'est pas atteint instantanément et que le diméthylphénylcarbinol formé au début de la réaction se retransforme en α méthylstyrène lorsque celui-ci tend à s'épuiser par réaction de PRINS.

7-2. - ELEMENTS POUR L'ETABLISSEMENT DU MECANISME DE LA REACTION DE PRINS

Les éléments dont on dispose à la suite de ce travail en vue d'établir le mécanisme de la réaction sont, d'une part le schéma réactionnel de la planche II auquel conduit l'étude de chimie descriptive, et d'autre part, les caractéristiques cinétiques de la transformation, à savoir l'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène en toutes circonstances, l'ordre 1 par rapport au formol mesuré en milieu pseudo-homogène et à faible concentration du réactif, mais dont on a vu qu'il était significatif et, enfin, la dépendance linéaire du logarithme de la constante de vitesse vis-à-vis de la fonction d'acidité de HAMMETT H_0 ou, peut-être, de la fonction d'acidité J_0.

On peut ajouter à ces éléments la valeur de l'incrément thermique mesuré en phase homogène et qui est de 20, 5 kilocalories par mole.

Ces données ne permettent pas a priori de conclure à un seul mécanisme, mais il est possible de dégrossir la question en vue d'une expérimentation ultérieure complémentaire.

Tout d'abord, en raison de l'influence de l'acidité sur la vitesse de réaction, on est conduit à admettre que soit le formol, soit l'α méthylstyrène interviennent dans le mécanisme sous forme d'ions résultant, dans un processus primaire, de la fixation d'un proton.

En fait, il existe de nombreux arguments pour rejeter le passage intermédiaire par un ion carbonium dérivé de l'oléfine. Dans une telle hypothèse, en effet, les butènes normaux (butène-1, butènes-2 cis et trans), qui donnent naissance au même ion, devraient fournir le même dioxanne-1, 3. Or l'expérience montre au contraire qu'on obtient l'éthyl-4 dioxanne-1, 3 à partir du butène-1 et deux diméthyl-4, 5 dioxannes-1, 3 stéréoisomères à partir des butènes-2 cis et trans (12). En outre, on sait que si l'on se réfère à l'hydratation des oléfines, la formation de l'ion carbonium devrait être l'étape lente (37) et il ne serait pas possible, dans ces conditions, de rendre compte de l'ordre par rapport au formol. Enfin, la vitesse des réactions

d'hydratation et de fixation du formol devrait être la même, alors qu'on les trouve notoirement différentes, et on pourrait encore ajouter qu'il serait difficile de cette façon de rendre compte de la structure des produits formés dans la réaction de PRINS. A propos de l'ion carbonium dérivé de l'oléfine, on note cependant qu'il se forme secondairement et qu'il réagit pour donner naissance au diméthylphénylcarbinol et au dimère de l'α méthylstyrène.

Revenant à la réaction de PRINS, on est ramené à l'hypothèse assez habituellement admise, selon laquelle l'étape cinétique du mécanisme consiste dans l'action sur l'oléfine d'un ion carbonium formé préalablement à partir du formol.

Formellement, on peut alors écrire le mécanisme de la façon suivante :

$$H_3O^+ + HCHO \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_2OH + H_2O \qquad [42]$$

$$\begin{matrix} \phi \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH_2 + \overset{+}{C}H_2OH \xrightarrow{\text{lent}} \begin{matrix} \phi \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{C} - CH_2 - CH_2OH \qquad [43]$$

l'ion carbonium formé dans l'étape cinétique réagissant ensuite avec l'eau, le formol ou, éventuellement, d'autres substances nucléophiles en solution. On rend compte ainsi de l'addition du formol, par son atome de carbone, à l'extrémité polarisée négativement de la double liaison.

Aucune indication sérieuse ne permet cependant d'affirmer que la formule de l'ion carbonium du formol soit celle qui vient d'être donnée pour être en mesure d'écrire les équations chimiques. On sait déjà, en tout état de cause, que le formol en solution n'est pas sous la forme du monomère anhydre HCHO, mais sous celle de diols dérivés du formol monomère et de ses premiers polymères par hydratation et que l'équilibre d'ionisation préalable ne peut donc pas être celui qui a été écrit [42].

Compte tenu des propriétés classiques des composés hydroxyliques, le stade primaire de l'ionisation ne peut être que l'équilibre acide-base :

$$H\,(OCH_2)_n\,OH + H_3O^+ \rightleftharpoons H\,(OCH_2)_n\,\overset{+}{O}H_2 + H_2O \qquad [44]$$

mais, puisque c'est finalement l'un des atomes de carbone qui se fixe sur la double liaison, la structure de l'ion obtenu doit se transformer, par exemple, de la manière suivante :

$$H\,(OCH_2)_n\,\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons H\,(OCH_2)_{n-1} - \overset{+}{O}CH_2 \cdots OH_2$$

Dans l'état actuel des connaissances il n'est pas possible de savoir si on obtient un ion carbonium effectivement lié à une molécule d'eau ou s'il s'agit d'un ion carbonium franc du type de celui qui a été proposé initialement [42] et qui serait simplement hydraté d'une manière lâche, ou encore de l'un ou l'autre des édifices ioniques qu'il peut constituer avec son entourage, et, en particulier, avec l'eau, de nouveau.

C'est à ce propos qu'il est nécessaire de déterminer si la réaction dépend dans sa cinétique de la fonction d'acidité H_0 ou J_0. En effet, la première implique en principe des équilibres acide-base du type courant, tels que ceux qui ont été envisagés pour les mono ou polyoxyméthylèneglycols, sans départ d'une molécule d'eau [44] tandis que la fonction J_0 se réfère à des équilibres tels que :

$$H\,(OCH_2)_n\,OH + H_3O^+ \longrightarrow H\,(OCH_2)_{n-1} - CH_2^+ + 2\,H_2O \qquad [45]$$

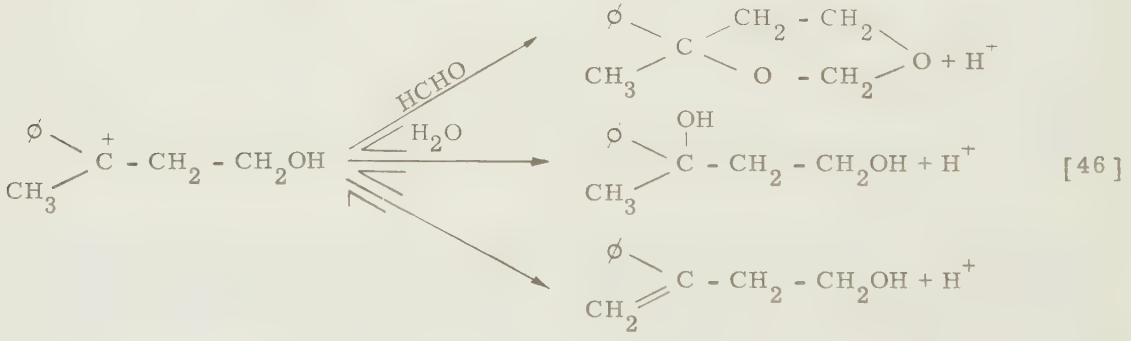
avec séparation d'une molécule d'eau (bases secondaires).

Quoi qu'il en soit les éléments cinétiques indiquent que l'équilibre d'ionisation préalable du formol est rapide et peu avancé. En effet, s'il était lent il ne serait pas possible de rendre compte de l'ordre 1 par rapport à l'α méthylstyrène et, d'autre part, s'il était avancé on n'observerait pas pour les concentrations en acide élevées un ordre 1 par rapport à h_0. D'ailleurs l'hypothèse d'une réaction complète des diols dérivant du formol en ions carbonium est à rejeter pour d'autres raisons telles que l'analogie avec ce qu'on observe pour les alcools et, par exemple, pour l'isopropanol qui est très faiblement basique par rapport à l'eau (6).

Un certain nombre de questions se posent également quant à l'étape déterminante que constitue la réaction de l'ion du formol avec l'oléfine. Dans la mesure où la vitesse de réaction est effectivement fonction de H_0, on serait tenté de conclure, d'après le postulat de ZUCKER et HAMMETT (43), que l'étape lente est en réalité la décomposition monomoléculaire d'un complexe formé par un autre équilibre préalable mettant en jeu l'ion du formol et l'oléfine. S'il s'agissait de la fonction d'acidité J_0 la conclusion serait analogue, la différence étant que l'ionisation du formol s'accompagnerait de la perte d'une molécule d'eau. L'existence de tels complexes intermédiaires (complexes π) a été postulée dans d'autres cas et, en particulier, par TAFT (37) pour l'hydratation des oléfines. Toutefois, TAFT, DENO et SKELL (38) ont signalé récemment que le postulat de ZUCKER et HAMMETT semble tomber souvent en défaut, en raison des travaux de plus en plus nombreux qui montrent que la dépendance de la vitesse vis-à-vis de la fonction d'acidité H_0 est également observée pour des réactions dans lesquelles l'étape cinétique est bimoléculaire.

En définitive il n'est pas possible, dans l'état actuel de nos connaissances, de choisir pour l'étape déterminante entre un processus monomoléculaire et un processus bimoléculaire.

L'étape cinétique fournit un nouvel ion carbonium qui constitue la véritable plaque tournante de la transformation puisque, par réaction avec le formol ou l'eau, ou par perte d'un proton, il conduit au méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1, 3, au phényl-3 butanediol-1, ou au phényl-3 butène-3 ol 1 :



[46]

De nouveau, la formule attribuée ci-dessus à l'ion carbonium résultant de l'étape cinétique n'est qu'une simplification de la réalité. On sait en effet, et des travaux en cours au laboratoire le confirment (19), que la réaction de PRINS est stéréospécifique et que l'addition se fait en position trans sur la double liaison. Une telle spécificité est incompatible avec la formation transitoire dans l'étape lente d'un ion carbonium franc qui, en principe, est plan et, en tout cas, se prêterait à une addition cis dans une mesure comparable à l'addition trans.

Diverses hypothèses ont été avancées pour rendre compte de la stéréospécificité de la réaction, soit que la stabilisation du dernier ion carbonium par l'eau, par le formol ou par perte d'un proton, ait lieu très rapidement (18), soit qu'il s'agisse en réalité d'un ion "ponté" (10). On peut remarquer, en outre, que du fait même que les polymères hydratés du formol sont en équilibre labile entre eux et avec le méthylèneglycol, ils réagissent vraisemblablement au même titre que ce dernier et l'ion carbonium tel qu'il a été écrit [46] est lui-même en équilibre labile avec d'autres ions carbonium dérivés des différentes formes possibles du formol.

Bien qu'il ait été simplifié en raison du manque de renseignements précis sur un certain nombre de points, le mécanisme proposé permet de rendre compte non seulement de la formation des principaux produits intermédiaires figurant dans le schéma réactionnel, mais aussi de la présence ou de l'absence d'autres produits dont on peut prévoir l'intervention.

C'est ainsi que, par perte d'un proton, l'ion carbonium résultant de l'étape cinétique peut donner aussi bien le phényl-3 butène-2 ol-1 que le phényl-3 butène-3 ol-1 : on constate effectivement par la structure des produits secondaires qui en dérivent, que le premier se forme en petite proportion à côté du second. D'un autre côté, on pourrait s'attendre, par analogie avec ce qu'on observe lorsqu'on remplace l'α méthylstyrène par l'isobutène (12), à trouver des dérivés du phényl-3 butène-1 ol-3 qui résulterait d'un processus d'isomérie allylique sur le phényl-3 butène-2 ol-1 ; en réalité cette isomérie a été étudiée comme telle dans le cas très analogue de l'alcool α phénylallylique et de son isomère, l'alcoól cinnamique (21) et il ressort de ce travail que l'équilibre est très en faveur de l'alcool primaire, par suite très vraisemblablement de la stabilisation que lui apporte la conjugaison entre la double liaison et le groupement phényle. Il est donc normal qu'on n'ait pas mis en évidence ici de produits de condensation lourds dérivant de l'alcool éthylénique tertiaire comme c'est le cas au départ d'isobutène (12).

Il faut noter enfin que les réactions auxquelles donne lieu l'ion carbonium provenant de l'étape cinétique sont en réalité réversibles et que les processus inverses conduisant intermédiairement à l'ion carbonium constituent une voie possible pour passer de l'un à l'autre des produits, à côté éventuellement d'autres voies. Mais ces transformations, en particulier le passage du méthylphényldioxanne au phénylbutène-3 ol qui conduit aux produits secondaires, sont lentes ainsi que l'ont montré les études relatives au schéma réactionnel à partir desquelles on peut calculer que la constante de vitesse de formation du méthylphényldioxanne au départ de l'α méthylstyrène est environ 5 fois plus grande que la constante de vitesse de sa dégradation en produits secondaires. L'étude de ces transformations subséquentes n'est donc d'aucun apport pour le mécanisme de la réaction de PRINS proprement dite.

CONCLUSION

On a montré au cours de l'étude de chimie descriptive que pour des taux de conversion de l'α méthylstyrène inférieurs à 80 % le produit principal de la réaction est le méthyl-4 phényl-4 dioxanne-1, 3 mais qu'au-delà il se forme des produits secondaires nombreux.

Les résultats d'une étude systématique de l'influence du taux de conversion sur la sélectivité en méthylphényldioxanne ont permis de préciser le schéma réactionnel. Les produits secondaires se forment par deux voies différentes :

- Parallèlement au méthylphényldioxanne on a mis en évidence l'apparition de phényl-4 hydroxyéthyl-4 dioxanne-1, 3 et de phényl-9 trioxa-1, 3, 6 décahydronaphtalène ;
- Consécutivement et lentement à partir du méthylphényldioxanne on note, en plus de ces deux produits, la présence de phényl-4 dihydro-5, 6α pyranne, d'oxyde de di (phényl-3 butène-3 yle) et de phényl-3 hydroxy-3 butoxy-1, phényl-3 butène-2.

Bien qu'il n'est pas été isolé en raison de sa grande activité relativement à celle de l'α méthylstyrène, c'est cependant un même intermédiaire, le phényl-3 butène-3 ol-1 qui, prenant naissance selon le cas à partir des réactifs initiaux ou par décomposition du méthylphényldioxanne, conduit aux différents produits secondaires en proportion variable selon la richesse du milieu en formol.

Par ailleurs, le phényl-3 butanediol-1, 3 qui réagit avec le formol environ 20 fois plus vite que l'α méthylstyrène est un intermédiaire possible de la transformation de ce dernier en méthylphényldioxanne.

Sur la base de l'étude cinétique effectuée en milieu hétérogène dans un domaine de conditions opératoires où la réaction de formation du méthylphényldioxanne est prépondérante, il est possible de prévoir quantitativement le comportement dans le temps d'un système quelconque d'α méthylstyrène et de formol en solution aqueuse acide, et de définir les meilleures conditions à mettre en œuvre en vue d'une éventuelle fabrication industrielle. La portée fondamentale des résultats obtenus en milieu hétérogène est cependant assez limitée, du fait que l'isolement effectif des divers paramètres qui régissent la réaction s'avère très difficile, sinon impossible dans ces conditions. C'est ainsi, en particulier, qu'en étudiant l'influence de la concentration en acide, on observe un effet spécifique lié apparemment à la nature de l'acide mais qui est dû, en réalité, aux variations de solubilité de l'α méthylstyrène selon la nature de la phase aqueuse acide. L'influence de la concentration en formol se traduit de même en fonction des modifications de la phase aqueuse par un ordre apparent supérieur à 1 et même, parfois, à 2. C'est cependant en milieu pseudo-homogène que l'on a pu montrer que l'ordre réel par rapport au formol est égal à 1, en opérant dans des conditions où les variations du milieu réactionnel sont négligeables.

En milieu aqueux homogène, on montre facilement, comme en milieu hétérogène, que l'ordre de réaction de PRINS par rapport à l'α méthylstyrène est égal à 1, mais la détermination de l'ordre par rapport au formol se heurte également à des difficultés à cause de la réaction

d'hydratation de l'oléfine qui devient prépondérante à faible concentration de formol.

L'ordre 1 par rapport au formol, valable à faible concentration de ce dernier en solution aqueuse, est en réalité un ordre 1 par rapport au méthylèneglycol qui représente la quasi-totalité du formol dans ces conditions ; dès que la concentration atteint des valeurs notables, il apparaît en outre que le méthylèneglycol n'est vraisemblablement plus seul en cause comme l'indique la corrélation qui existe entre la vitesse de réaction et la somme des concentrations des différentes formes hydratées du formol.

En raison du caractère semi-quantitatif des données qu'on possède sur les valeurs de la fonction d'acidité H_0 en solution aqueuse de formol et des hypothèses faites sur celles de J_0, les relations linéaires trouvées entre celles-ci et le logarithme de la constante de vitesse de la réaction mesurée sur la disparition de l'α méthylstyrène n'ont qu'une valeur indicative pour la discussion du mécanisme réactionnel.

Il ressort d'une comparaison détaillée des résultats obtenus dans l'étude du système hétérogène et dans celle du système homogène, qu'ils constituent un ensemble cohérent et que les incompatibilités observées sont purement apparentes en ce qui concerne tant la cinétique que le schéma de la transformation.

L'étude du mécanisme réactionnel laisse subsister des lacunes que des travaux ultérieurs viseront à combler. Dans son état actuel, elle permet néanmoins de rendre compte non seulement de la cinétique observée, mais aussi de la formation des principaux produits intermédiaires et de la présence ou de l'absence d'autres produits secondaires dont on peut prévoir l'apparition dans le système en cours d'évolution.

BIBLIOGRAPHIE

1. AFTALION (F.). A paraître.
2. ARUNDALE (E.) et MIKESKA (L.A.). Chem. Rev. 51, 505, (1952).
3. A.S.T.M. Standards on petroleum products and lubricants. 585, (1957).
4. AUERBACH (F.) et BARSCHALL (H.). Arb. Kaiserl. Gisundheitsant.22, 584, (1905).
5. BAKER (J.W.). J. Chem. Soc. , 89, (1948).
6. BARTLETT (P.) , Mc COLLUM (J.). J. Amer. Chem. Soc. 78, 1441, (1956).
7. BEETS (M.G.J.). Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 70, 20, (1951).
8. BEETS (M.G.J.), VAN ESSEN (H.). Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.76, 1009, (1957).
9. BELLAMY (L.J.). The Infra-red spectra of complex molecules (Methuen, London),(1958).
10. BLOMQUIST (A.T.), WOLINSKY (J.). J. Amer. Chem. Soc. 79, 6025, (1957).
11. BRACE (O.). J. Amer. Chem. Soc. 71, 4666, (1949).
12. COUSSEMANT (F.), HELLIN (M.) et Coll. A paraître.
13. DENO (N.C.), JARUZELSKI (J.J.), SCHRIESHEIM (A.). J. Amer. Chem. Soc. 77, 3044, (1955).
14. DENO (N.C.), PERIZZOLO (C.). J. Amer. Chem. Soc. 79, 1345, (1957).
15. DE RADZITSKI (P.), DE WILDE (M.C.), SMETS (G.). J. Polymer sci. 71, 477, (1954).
16. a) FARBEROV (M.I.), ROTSCHMEIN (Ya. I.), KUTIN (A.M.), SHEMYAKINA (N.K.). J. Gen. Chem. U.R.S.S. (Traduction anglaise) 27, 2841, (1957).

    b) FARBEROV (M.I.), KUTIN (A.M.), KISINSKY (G.I.), VERNOVA (T.P.). Zurn. Obscej Khim. 30, 875, (1960).

    c) FARBEROV (M.I.), KUTIN (A.M.), FROLOV (A.F.), VERNOVA (T.P.). J. of Appl. Chem. U.R.S.S. (Traduction anglaise) 32, 2120, (1959).
17. FARNOW (H.) Dragoco Beritche 3, 55, (1961).
18. FODOR (G.), TOMOSKOSI (T.). Bull. Soc. Chim. Fr. 357, (1957).
19. FREMAUX (B.). A paraître.
20. GLUECKAUF. Trans. Faraday. Soc. 51, 1235, (1955).
21. GŒRING (H.L.), DILGREN (R.E.). J. Amer. Soc. 81, 2556, (1959).
22. HANSCHKE (E.). Chem. Ber. 88, 1048, (1955).
23. HAUSCHILD (R.), SINGER (K.), PETIT (J.). Bull. Soc. Chim. Fr. 768, (1956).
24. HAWKINS (E.G.E.), THOMPSON (R.D.). J. Chem. Soc. 370, (1960).

25. a) HELLIN (M.), GUERPILLON (H.), COUSSEMANT (F.). 5e Congrès mondial du pétrole New-York, (1959). Revue I.F.P. 14, 1512, (1959).

b) GIRAUD (A.). Conférence A.F.T.P., Paris (1961). Revue I.F.P. 16, 392, (1961).

c) COUSSEMANT (F.), HELLIN (M.) Erdöl und Kohle. A paraître (1962).

26. HELLIN (M.), COUSSEMANT (F.). C.R. Acad. Sci. 245, 2504,(1957).

27. HESLINGA (A.). Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 79, 222, (1960).

28. ILICETO (A.). Ann, Chimica 40, 711, (1950).

29. JUNGERS (J.C.) et Coll. Cinétique chimique appliquée (Editions Technip, Paris), 165, (1958).

30. a) PAUL (M.A.), LONG (F.A.). Chem. Rev. 57, 915, (1957).

b) PAUL (M.A.), LONG (F.A.). Chem. Rev. 57, 935, (1957).

31. PETERSON (H.J.). Thèse. Pennsylvania State University, (1960).

32. PRICE (C.C.), BENTON, SCHMIDLE (C.). J. Amer. Chem. Soc. 71, 2860, (1949).

33. ROBERTS (C.W.), NUENKE. J. Org. Chem. 24, 1907, (1959).

34. SHORTRIDGE. J. Amer. Chem. Soc. 70, 873, (1948).

35. SKELL (P.), SUHR (H.). Chem. Ber. 94, 3317, (1961).

36. SMISSMAN (E.E.), WITIAK (D.T.). J. Org. Chem. 25, 471, (1960).

37. a) TAFT (R.W. Jr), LEVY (J.B.), AARON (D.), HAMMETT (L.P.). J. Amer. Chem. Soc. 73, 3792, (1951).

b) TAFT (R.W. Jr). J. Amer. Chem. Soc. 74, 5372, (1952).

38. TAFT (R.W. Jr), DENO (N.C.), SKELL (P.). Ann. Rev. Phys. Chem. 9, 287, (1958).

39. TORCK (B.). Thèse d'ingénieur-docteur, Paris,(1960).

40. TORCK (B.), HELLIN (M.), COUSSEMANT (F.). Actes du 2e Congrès international de catalyse, Paris, 513, (1960).

41. WALKER (J.F.). Formaldéhyde. Reinhold publishing corporation, New-York, (1953).

42. ZEISS (H.H.), TSUTSUI (M.). J. Amer. Chem. Soc. 75, 897, (1953).

43. ZUCKER (L.), HAMMETT (L.P.). J. Amer. Chem. Soc. 61, 2779, (1939).

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Influence de la substitution sur la solidité de la liaison métal-carbone dans les métaux carbonyles : méthodes d'étude et résultats.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

Vu et approuvé :
Paris, le 28 avril 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY